Beitrag zur Kenntnis der Stereomerie bei Derivaten des gem-Diphenyläthylens und Diphenylpropylens. Eine neue Synthese von Cinnolinderivaten.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock vorgelegt von

Heinrich Fincke.

ACAD LAND BAD BIBL.

Rostock
Carl Hinstorffs Buchdruckerei
1910.

Referent: Herr Professor Dr. Stoermer.

Meinen Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

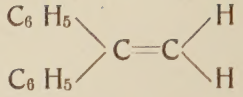
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551526_0118

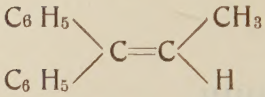
Einleitung.

Durch eine Reihe von Arbeiten Professor Dr. R. Stoermers und seiner Schüler,[1] Arbeiten, die zurzeit noch fortgesetzt werden, sollen die Stereomerieverhältnisse aufgeklärt werden, welche bei Derivaten des *gem*-Diphenyläthylens auftreten können, wenn einerseits die beiden Benzolkerne durch Eintritt von Radikalen verschieden gestaltet und andererseits ein Wasserstoffatom der CH_2-Gruppe oder beide Wasserstoffatome derselben, und zwar durch verschiedene Radikale ersetzt werden. In den bisher untersuchten Verbindungen waren an das endständige Kohlenstoffatom des Diphenyläthylens entweder Wasserstoff und Alkyl, Halogen und Alkyl oder aber Wasserstoff und Karboxyl, beziehungsweise Alkyl und Karboxyl gebunden, so dass es sich entweder um eigentliche Derivate des gem-Diphenyläthylens oder von Homologen desselben

1) R. Stoermer und M. Simon, Ber. 37, 4163 (1904). — Otto Kippe, Dissertation, Rostock 1904. — Max Simon, Dissertation, Rostock 1905. — R. Stoermer und Max Simon, Ann. 342, 1 (1905). — Karl Hildebrandt, Dissertation, Rostock 1906. — Hans Altgelt, Dissertation, Rostock 1908. — Egon Friderici, Dissertation, Rostock 1908. — R. Stoermer und E. Friderici, Ber. 41, 324 (1908). — Gregor Himmelfarb, Dissertation, Rostock 1908.

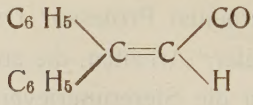


gem-Diphenyläthylen



gem-Diphenylpropylen

oder um Derivate der β-Phenylzimtsäure handelte.



β-Phenylzimtsäure

Die Benzolkerne waren durch Einführung von Halogen, Hydroxyl-, Alkyl-, Oxymethyl- oder Oxyäthylgruppen von einander unterschieden worden. Von der Mehrzahl der dargestellten Verbindungen konnten beide Isomere, die hochschmelzende „α-Verbindung" und die niedrigschmelzende „β-Verbindung" erhalten und auf ihre Stabilität untersucht werden. Je nach Art und Stellung der Substituenten ergaben sich Verschiedenheiten; doch liegt noch nicht genügendes Material vor, um die Gesetzmässigkeiten klar zu erkennen. In dieser Richtung soll die vorliegende Arbeit einen weiteren Beitrag liefern.

Da der Charakter der in den Benzolkern eingeführten Gruppen für die Stabilität der Isomeren von Bedeutung ist, musste die Feststellung von Interesse sein, welchen Einfluss der Eintritt von stark positiven Gruppen, der primären oder tertiären Aminogruppe ausüben würde. Um durch Herbeiführung eines Ringschlusses entscheiden zu können, welche räumliche

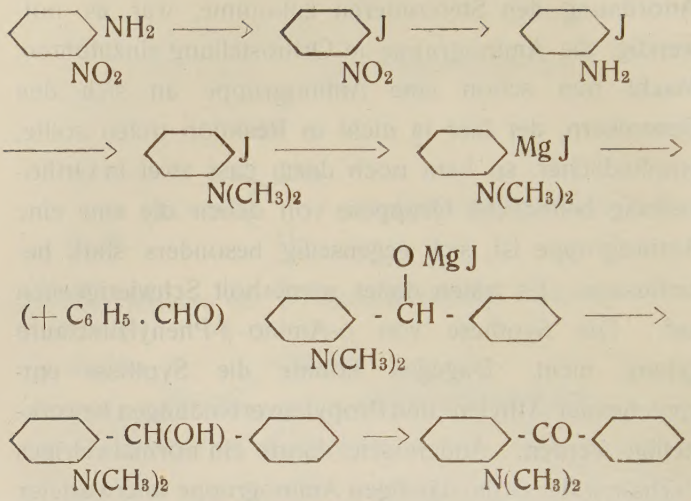
Anordnung den Stereomeren zukomme, war es notwendig, die Aminogruppe in Orthostellung einzuführen. Macht nun schon eine Aminogruppe an sich den Benzolkern, der hier ja nicht in Reaktion treten sollte, empfindlicher, so kam noch dazu, dass zwei in Orthostellung befindliche Gruppen, von denen die eine eine Aminogruppe ist, sich gegenseitig besonders stark beeinflussen. Es traten daher wiederholt Schwierigkeiten auf. Die Synthese von o-Amino-β-Phenylzimtsäure gelang nicht. Dagegen konnte die Synthese entsprechender Äthylen- und Propylenverbindungen bewerkstelligt werden. Andererseits führte ein normalwidriges Verhalten der orthoständigen Aminogruppe unerwarteter Weise zu einer Synthese von Cinnolinderivaten.

Die Arbeit zerfällt in folgende Teile:

1. Die Gewinnung des Ausgangsmaterials.
2. Versuche zur Synthese von o-Amino-β-Phenylzimtsäure.
3. Synthese von o-Aminodiphenyläthylen und o-Aminodiphenylpropylen und von Derivaten derselben.
4. Eine neue Synthese von Cinnolinderivaten.

Die Gewinnung des Ausgangsmaterials.

Als Ausgangsmaterial war zunächst o-Dimethylaminobenzophenon $C_6H_5 — CO — C_6H_4 . N(CH_3)_2$ in Aussicht genommen, zu dessen Herstellung ich den durch folgende Formeln gekennzeichneten Weg einschlagen wollte:



Diese Synthese ist bis zum Magnesium-o-jod-dimethylanilin bereits von Baeyer[1] ausgeführt und beschrieben.

Nach seiner Vorschrift wurde o-Nitranilin durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Eingiessen der Diazolösung in überschüssige konzentrierte Jodjodkaliumlösung[2] in o-Jodnitrobenzol übergeführt, dieses mit Zinnchlorür in alkoholisch-salzsaurer Lösung reduziert und das sich ausscheidende Zinndoppelsalz mit Natronlauge zersetzt. Das rohe o-Jodanilin wurde dann der Dampfdestillation unterworfen und so in Form von Kristallen vom Schmelzpunkt 56 ° erhalten.

Da vielleicht die Benzylidenverbindung des o-Jodanilins zu einer Synthese verwandt werden sollte,

1) Ber. 38, 2759 (1905).

2) Aus den jodreichen Laugen wurde das Jod durch höhere Stickoxyde (Natriumnitrit und rauchende Salpetersäure) wieder ausgefällt.

wurde dieselbe hergestellt; obwohl ein Versuch ergab, dass sie mit aktiviertem Magnesium reagierte, wurde die Reaktion nicht weiter verfolgt.

Benzyliden-o-jodanilin.

$C_{13} H_{10} N J = 307{,}09.$

$C_6 H_5 . CH = N . C_6 H_4 J.$

Molekulare Gewichtsmengen von gepulvertem o-Jodanilin und frisch destilliertem Benzaldehyd wurden in einem Porzellanschälchen kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich in der öligen Flüssigkeit Wassertröpfchen ausschieden. Nach dem Erkalten trat allmählich Erstarrung zu einer Kristallmasse ein. Durch Umkristallisieren wurden gelbliche Tafeln vom Schmelzpunkt 56—56,5 ° erhalten, von demselben Schmelzpunkt, den das angewandte o-Jodanilin besass. Aussehen, Mischschmelzprobe und starker Benzaldehydgeruch beim Erwärmen mit Säuren zeigten, dass wirklich ein Kondensationsprodukt vorlag. Dasselbe ist sehr leicht in Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol, Äther und Ligroin löslich.

0,1886 g gaben nach Carius 0,1441 g AgJ.

Gefunden:	Berechnet für $C_{13} H_{10} NJ$:
J = 41,30 %	41,34 %.

Nach mehreren Wochen zeigte sich bei zufälliger Betrachtung des lufttrocken in verschlossenen Präparatengläsern aufbewahrten Benzyliden-o-jodanilins, dass aus den gelben, blättrigen Kristallen des Präparates vereinzelt ange, farblose, sehr dünne Kristallnadeln angeschossen

waren, teils einzeln, teils zu mehreren sternartig von einem Punkte ausstrahlend. Der Inhalt der Gläser zeigte schwachen Benzaldehydgeruch. Die Nädelchen wurden ausgelesen; ihre Menge war sehr gering und reichte nur zu einigen Schmelzpunktversuchen aus.

Schmelzpunkt der Kristallnädelchen . . 55,5 °
Schmelzpunkt der Mischprobe mit o-Jodanilin (56 °) . . . . . 55,5 °
Schmelzpunkt der Mischprobe mit Benzyliden-o-jodanilin (56 °) . . . . 40 °.

Hieraus ergibt sich, dass die Nadeln aus o-Jodanilin bestanden. Eine Reihe von Versuchen zeigte, dass diese Spaltung des Benzyliden-o-jodanilins bei Gegenwart von Feuchtigkeit sowohl im Licht, wie im Dunkeln, bei Luftzutritt und bei Luftabschluss erfolgt, dass aber völlig getrocknete Substanz keine Veränderung erleidet. Die Spaltung des Kondensationsproduktes muss somit unter dem Einflusse von Spuren vorhandener Feuchtigkeit eingetreten sein.

Die Methylierung des o-Jodanilins wurde genau nach der Baeyer'schen Vorschrift[1] mittels Dimethylsulfat vorgenommen. Die gebildete tertiäre Base wurde als ferrocyanwasserstoffsaures Salz gefällt und hieraus durch Erwärmen mit starker Natronlauge abgeschieden und ausgeäthert. Der Verdunstungsrückstand der mit Natriumsulfat getrockneten und filtrierten ätherischen Lösung wurde der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Hierbei trat unter Bildung eines blau-

1) Ber. 38, 2761 (1905).

violetten Farbstoffs eine Zersetzung und — vielleicht infolge einer durch die Farbstoffausscheidung bedingten stellenweisen Überhitzung der Glaswand — Zertrümmerung des Destillationskolbens ein. Bei der Wiederholung der Darstellung wurde die Methylierung nicht, wie das erste Mal, unter Kühlung vorgenommen. Die Farbstoffbildung trat diesmal schon während der Methylierung auf; aus der alkalischen Flüssigkeit schieden sich schwärzliche Massen aus, die in verdünnter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe löslich waren. Beim Fällen der schwefelsauren Lösung des Methylierungsproduktes mit Ferrocyanwasserstoffsäure wurde der Farbstoff völlig mitgefällt; er ging aber beim Ausäthern des mit Natronlauge zersetzten Niederschlages nur in geringer Menge in den Äther über. Zur völligen Reinigung wurde die Base nach dem Abdestillieren des Äthers mit Wasserdampf übergetrieben, wieder ausgeäthert und durch Trocknen und Abdestillieren des Äthers und Vakuumdestillation als fast farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit (in einer Ausbeute von 68 g aus 75 g o-Nitranilin) rein erhalten. Die Ursache der Farbstoffbildung, die später im hiesigen Laboratorium auch von anderer Seite beobachtet wurde, ist nicht aufgeklärt.

Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Joddimethylanilin.

Bei der Prüfung des o-Joddimethylanilins auf einen Gehalt an sekundärer Base durch Lösen in Säure und Zusatz von Natriumnitritlösung wurde beobachtet, dass

auch die reine tertiäre Base eine Zersetzung erleidet. Besonders leicht beim Erwärmen und bei Anwendung von Mineralsäuren tritt Trübung, Ausscheidung eines Öles und Freiwerden von Jod ein. Auch beim Erhitzen von o-Jodanilin mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung entweicht Jod. Die Reaktion wurde als ausserhalb des Rahmens dieser Arbeit liegend nicht weiter verfolgt.

o-Dimethylaminobenzhydrol.

$C_{15}H_{17}NO = 227{,}17.$

$C_6H_5 . CH(OH) . C_6H_4 . N(CH_3)_2.$

10 g o-Joddimethylanilin wurden in 30 g wasserfreiem Äther gelöst und nach und nach 2 g aktiviertes Magnesium [1] eingetragen. Nach Beendigung der Reaktion wurde noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann die erkaltete Lösung des o-Dimethylaminophenylmagnesiumjodids unter Zurücklassen des ungelösten Magnesiums und unter Umschwenken und Eiskühlung vorsichtig in eine Lösung von 4,3 g Benzaldehyd in 15 g wasserfreiem Äther eingegossen. Es entstand eine gelbe, sich zu einer gelbbraunen, zähen Masse zusammenballende Fällung, welche einen erheblichen Teil der Benzaldehydäthermischung mechanisch einschloss und der Reaktion entzog. Es wurde daher noch ein Überschuss von Benzaldehydäthermischung hinzugegeben. Bei der Ausführung der Reaktion in grösserem Massstabe dürfte Anwendung einer grösseren Menge Äther und kräftiges Rühren mit der

1) Ber. 38, 2759 (1905); siehe auch Ann. 345, 187 (1907).

Turbine zweckmässig sein, wie es von Altgelt[1] bei ähnlichen Synthesen empfohlen ist.

Nachdem das Kondensationsprodukt mit Eisstückchen zersetzt war, wurden konzentrierte Ammoniumchloridlösung und Salzsäure hinzugefügt. Durch mehrmaliges Ausäthern wurde der überschüssige Benzaldehyd entfernt. Die saure Lösung wurde mit Ammoniak übersättigt und das Benzhydrol durch Ausschütteln in ätherische Lösung übergeführt. Der nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Rückstand kristallisierte nach dem Erkalten.

Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol wurde das o-Dimethylaminobenzhydrol in Form fast farbloser (schwach gelblicher), glänzender Kristalle vom Schmelzpunkt 67,5—68,5° erhalten. In Alkohol, Äther, Ligroin, Chloroform, Benzol und Eisessig ist es leicht löslich; auch in verdünnten Mineralsäuren ist es löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit dunkel orangeroter Farbe; auf Zusatz von Wasser wird diese Lösung farblos.

0,1322 g gaben bei der Verbrennung 0,3823 g CO_2 und 0,0912 g H_2O.

0,3016 g lieferten nach Dumas 16,6 ccm Stickstoff bei 20° und 763 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{17}NO$;
C = 78,87 %	79,24 %
H = 7,72 „	7,54 „
N = 6,44 „	6,18 „ .

1) Dissertation, Rostock 1908.

o-Dimethylaminobenzhydrolplatinchlorid.

$(C_{15}\,H_{17}\,NO\,.\,HCl)_2\,Pt\,Cl_4 = 863{,}9.$

Eine Lösung der Substanz in verdünnter Salzsäure wurde mit Platinchloridchlorwasserstofflösung gefällt und der Niederschlag gewaschen und auf Ton getrocknet.

Hellbraunes Pulver, welches im Dampftrockenschrank binnen einer Stunde keine Gewichtsverminderung erleidet. Bei 182° schmilzt es unter lebhafter Zersetzung.

0,1078 g hinterliessen beim Glühen 0,0243 g Platin.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{15}\,H_{17}\,NO\,.\,HCl)_2\,Pt\,Cl_4$:
Pt = 22,54 %	22,55 %.

o-Dimethylaminobenzhydrolgoldchlorid.

$C_{15}\,H_{17}\,NO\,.\,HCl\,.\,Au\,Cl_3 = 567{,}2.$

Eine kleine Menge einer salzsauren Lösung des Benzhydrols wurde mit Goldchloridchlorwasserstofflösung versetzt, wobei sich zunächst ein gelbgefärbtes Öl ausschied, welches beim Reiben mit dem Glasstabe erstarrte. Hierzu wurde abwechselnd salzsaure Lösung des Benzhydrols und überschüssige Goldlösung in kleinen Mengen unter Reiben mit dem Glasstab zugefügt. So wurde erreicht, dass das Golddoppelsalz sogleich in festem Zustande ausfiel. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit sehr verdünnter Goldlösung gewaschen und auf Ton getrocknet.

Hellgelbes Pulver, welches bei 116,5° unter Zersetzung schmilzt und sich auch schon bei längerem Erhitzen auf 100° zersetzt. In Alkohol leicht, in Äther sehr schwer löslich. Mit Wasser zersetzt es sich allmählich. Aus verdünnter Salzsäure und aus Alkohol konnten Kristalle der Verbindung erhalten werden, doch trat teilweise Zersetzung ein.

0,1778 g hinterliessen beim Glühen 0,0621 g Gold.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{17}NO.HCl.AuCl_3$:
Au = 34,93 %	34,77 %.

Versuche zur Oxydation von o-Dimethylaminobenzhydrol zu o-Dimethylaminobenzophenon.

Die Annahme, dass durch Oxydation des o-Dimethylaminobenzhydrols das entsprechende Benzophenon in befriedigender Ausbeute zu erhalten sei, bestätigte sich nicht, während bei nichtbasischen Derivaten des Benzhydrols, zum Beispiel beim o-Methoxybenzhydrol [1] die Oxydation glatt verläuft. Zwar konnte vereinzelt, zum Beispiel bei der Behandlung mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung die Bildung eines Ketons nachgewiesen werden, doch war die Menge zu gering, als dass auf diese Weise das für die weiteren Versuche notwendige Material hätte gewonnen werden können. Es wurde daher auch nicht nachgeprüft, ob das beobachtete Keton wirklich das gesuchte war; denn da dessen Eigenschaften noch nicht bekannt waren, sein Schmelzpunkt aber vermutlich sehr niedrig

1) R. Stoermer und E. Friderici, Ber. 41, 332 (1908).

lag, so wäre dieser Nachweis nur beim Vorhandensein grösserer Mengen möglich gewesen.

Die Produkte, welche sich bei der Oxydation des Benzhydrols bildeten, wurden nicht näher untersucht; sie waren grösstenteils säureunlöslich, so dass tiefergehende Zersetzungen stattgefunden haben mussten. Es wurden Versuche mit folgenden Oxydationsmitteln angestellt:

Chromsäure in schwefelsaurer Lösung, Chromsäure in Eisessiglösung (R. Willstätters[1] Methode zur Oxydation von Tropin zu Tropinon), Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung verschiedenen Säuregehaltes, Salpetersäure, Wasserstoffsuperoxyd, Natriumhypochlorit, Ferricyankalium in alkalischer Lösung und Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung und in Acetonlösung.

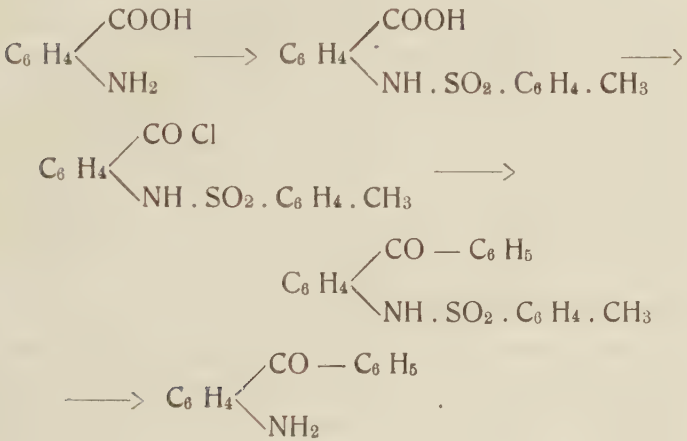
Nachdem die Versuche, o-Dimethylaminobenzophenon durch Oxydation des entsprechenden Benzhydrols zu gewinnen, fehlgeschlagen waren, wurde der Weg über das schon lange bekannte o-Aminobenzophenon eingeschlagen. Der Verlauf der Arbeit führte dahin, dass dieses — und nicht die methylierte Verbindung — das Hauptausgangsmaterial wurde.

o-Aminobenzophenon.

Dieses Keton wurde nach dem von Ullmann und Bleier[2] angegebenen Verfahren durch Kondensation des Chlorids der p-Toluolsulfon-anthranilsäure

1) Ber. 29, 393 (1896).
2) Ber. 35, 4273 (1902)

mit Benzol mittels Aluminiumchlorid und Verseifen des Produktes dargestellt.



Um auch bei Anwendung grösserer Mengen eine befriedigende Ausbeute zu erhalten (Ullmann und Bleier hatten nur geringe Mengen angewandt), waren mehrfache Versuche erforderlich. Folgende Arbeitsweise erwies sich als zweckmässig:

In einer heissen Lösung von 350 g Natriumkarbonat in 1,5 bis 2 l Wasser wurden 285 g technische Anthranilsäure [1] gelöst. In diese Lösung, die zum Sieden erhitzt und durch Rühren in Bewegung gehalten wurde, trug ich 333 g kristallisiertes (nicht chemisch reines) p-Toluolsulfochlorid löffelweise vorsichtig ein, wobei gleichzeitig durch weiteren Zusatz von Natriumkarbonat die Lösung alkalisch gehalten wurde. Nach Beendigung

1) Ebenso wie das p-Toluolsulfochlorid von des chemischen Fabrik „List", E. de Haën, in Seelze bezogen.

der Reaktion wurde Tierkohle zugegeben, kurze Zeit erhitzt, nötigenfalls noch Wasser zugesetzt und heiss in überschüssige, rohe Salzsäure filtriert. Der Niederschlag wurde abgesaugt, gut mit Wasser ausgewaschen und scharf getrocknet. Umkristallisieren des Niederschlages aus Alkohol erwies sich als überflüssig.

Die weitere Verarbeitung der so erhaltenen p-Toluolsulfon-anthranilsäure geschah zunächst in einem etwa 3 l fassenden Rundkolben mit Kork, durch dessen eine Bohrung ein mit einem Kühler verbundenes Rohr führte, während durch eine zweite Bohrung sich ein mittels Turbine betriebener Rührer bewegte. Die Darstellungsweise wurde später mit gutem Erfolge dahin abgeändert, dass statt unter Rühren unter Absaugen der Salzsäuredämpfe gearbeitet wurde. Dies hatte den Vorteil, dass nicht die geringste Belästigung durch die Salzsäure auch beim Arbeiten im geschlossenen Raume stattfand, dass die Reaktion schneller vor sich ging und die Ausbeute verbessert wurde. Der benutzte Apparat bestand aus einem starkwandigen, langhalsigen, in einem Wasserbade stehenden Glaskolben von etwa 2,5 l Inhalt, der durch einen gut schliessenden Kork verschlossen war. Durch diesen Kork führte ein kurzes Stück weiten Glasrohres, welches durch dickwandigen Schlauch mit einem aufrecht stehenden, langen Liebigschen Kühler verbunden war. Diese Schlauchverbindung gestattete ein Umschwenken des Kolbens während der Reaktion ohne Aufhebung der Druckverminderung. Das obere Ende des Kühlers war mittels zweimal rechtwinklich gebogenen Glasrohres mit einer dreihalsigen

Wulffschen Flasche verbunden. Durch den zweiten Hals derselben führte ein offenes, dreischenkeliges (⋀), mit Quecksilber beschicktes Rohr, welches als Manometer diente und der dritte Hals besass Verbindung zur Wasserstrahlluftpumpe; zwischen Wulffsche Flasche und Saugpumpe waren noch ein T-Rohr mit Glashahn zum Lufteinlassen und ein gläsernes Rückschlagventil geschaltet. Unter Beobachtung des Manometers liess sich der Verlauf der Reaktion und die Druckverminderung leicht regeln; natürlich bedurfte es dauernder Beobachtung, namentlich um beim Aufhören der Salzsäureentwicklung oder bei eintretender Abkühlung die Entstehung eines zu starken Vakuums zu verhindern. Die Saugpumpe und nötigenfalls der Lufteinlasshahn wurden so reguliert, dass das Manometer eine Verminderung des Druckes um 150 bis 180 mm Quecksilberhöhe unter Atmosphärendruck zeigte.

Es stellte sich ferner als zweckmässig heraus, die Wirkungsweise des anzuwendenden Aluminiumchlorids zunächst in kleineren Versuchen auszuprobieren. Bei einem der beiden angewandten, von verschiedenen Fabriken stammenden Präparate konnte eine gute Ausbeute nur nach etwa einstündigem Liegenlassen des Aluminiumchlorids an der Luft erzielt werden, während das andere weniger heftig reagierende Präparat ohne weiteres benutzt werden konnte.

150 g der völlig trockenen p-Toluolsulfonanthranilsäure wurden mit 1500 g trockenem thiophenfreien Benzol und 125 g Phosphorpentachlorid in dem beschriebenen Apparate unter Druckverminderung erhitzt,

bis Lösung eingetreten war und die Salzsäureentwickelung nachgelassen hatte. Nach dem Abkühlen auf 30 bis 40° wurde auf einmal 300 g kleinstückiges Aluminiumchlorid hinzugefügt (Vorsicht bei heftig reagierendem Präparat!). Die Temperatur des Wasserbades wurde so weit gesteigert, dass eine lebhafte Salzsäureentwickelung stattfand; zum Schlusse wurde noch kurze Zeit zum Sieden erhitzt.

Das Reaktionsprodukt goss ich vorsichtig auf kleinstückiges Eis und destillierte das Benzol mittels Dampfstromes ab. Der Rückstand wurde in ein weites Gefäss gegossen; nach kurzer Zeit liess sich die salzsaure Flüssigkeit von dem graubraunen, allmählich erhärtenden Reaktionsprodukt abgiessen. Ullmann und Bleier erwähnen von der Verarbeitung dieser salzsauren Lösung nichts; es zeigte sich aber, dass sich aus ihr beim Stehen — am besten unter Eiskühlung — salzsaures o-Aminobenzophenon in nicht unerheblicher Menge ausscheidet, welches durch Absaugen gewonnen und mit Ammoniak zersetzt wurde. Auch aus dem salzsauren Filtrat lässt sich durch Übersättigen mit Natronlauge bis zur Lösung des Aluminiumhydroxyds noch eine geringe Menge sehr unreinen Produktes erhalten, doch ist diese Verarbeitung nicht mehr lohnend.

Das Reaktionsprodukt wurde ohne jede weitere Behandlung in Mengen von je 50 g mit 500 g konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig im Wasserbade bis zur Lösung erwärmt. Unter guter Kühlung verdünnte man diese Lösung mit etwa der dreifachen Gewichtsmenge Wasser, saugte nach zwölfstündigem Stehen vom ausgeschiedenen Phenyltolylsulfon ab und übersättigte unter

Kühlung mit konzentrierter Ammoniakflüssigkeit. Nach etwa eintägigem Stehen wurde das rohe o-Aminobenzophenon abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

Während des Verlaufes der Friedel-Crafts-schen Synthese wird nicht nur das p-Toluolsulfonanthranilsäurechlorid teilweise gespalten und so — durch Kondensation von p-Toluolsulfochlorid mit Benzol — Veranlassung zur Bildung von Phenyltolylsulfon gegeben, sondern es wird auch das fertige p-Toluolsulfon-o-aminobenzophenon zum Teil gespalten, dessen erste Komponente dann ebenfalls zu Phenyltolylsulfon kondensiert wird, während das o-Aminobenzophenon nachher als salzsaures Salz in die wässerige Lösung übergeht. Die Ausbeute an o-Aminobenzophenon aus dem unlöslichen Produkt, dem rohen p-Toluolsulfon-o-aminobenzophenon, war geringer, als Ullmann und Bleier fanden, die Ausbeute an Nebenprodukt, Phenyltolylsulfon, grösser; die Gesamtausbeute an o-Aminobenzophenon überstieg aber trotz der Anwendung technischer Materialien die von den genannten Autoren angegebene Höhe und betrug etwa 75 % der theoretischen Ausbeute.

Zur Reinigung kann die Base durch Lösen in heisser 5 bis 7 prozentiger Salzsäure und Kristallisierenlassen in das salzsaure Salz übergeführt werden, welches man dann wieder mit Ammoniak zersetzt. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Alkohol werden dann zitronengelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 104—106° erhalten. Bequemer und von gleichem Erfolge ist zweimaliges Umkristallisieren des rohen Produktes aus Alkohol.

o-Aminobenzophenonsulfat.

$C_6H_5 . CO . C_6H_4 . NH_2 . H_2SO_4 = 295{,}20.$

Aus einer Lösung der Base in heisser, verdünnter Schwefelsäure scheidet sich nach dem Erkalten das Sulfat bei kräftigem Reiben mit dem Glasstabe aus. Ohne Reiben erfolgt die Kristallausscheidung nur sehr träge, eine Erscheinung, welche später auch noch bei anderen Sulfaten gemacht wurde. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus verdünnter Schwefelsäure erhielt ich helle, schwach fleischfarbene Kriställchen vom Schmelzpunkt 112—113°. Durch Wasser wird das Salz dissociirt; in 95 prozentigem Alkohol löst es sich leicht mit gelber Farbe, offenbar auch unter Zersetzung.

0,2171 g gaben in salzsaurer Lösung mit Baryumchlorid gefällt 0,1687 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{11}NO . H_2SO_4$:
$SO_4 = 31{,}97\,\%$	$32{,}54\,\%$.

Methylierung des o-Aminobenzophenons.

Die Gewinnung tertiärer Base hatte zunächst Schwierigkeiten, gelang aber schliesslich durch sehr heftiges Einwirken von Dimethylsulfat und trockenem Ätzalkali. Die Beobachtung, dass Orthosubstituenten die Alkylierung von Basen erschweren, ist besonders bei der Darstellung quaternärer Basen gemacht worden, doch schreiben schon Emil Fischer und Windaus[1]:

1) Ber. 33, 347 (1900).

„Der Einfluss der Orthosubstituenten ist übrigens nicht auf die Bildung quarternärer Ammoniumverbindungen beschränkt, denn er tritt auch zu Tage bei der Bildung sekundärer und tertiärer Basen, wenn es sich um kohlenstoffreiche Alkyle handelt, wie einzelne Angaben in der Literatur zeigen." Fries[1] machte diese Beobachtung auch bei der Methylierung mit Jodmethyl, fügt aber hinzu, dass bei Anwendung des viel energischer wirkenden Dimethylsulfates die Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit verwischt würden. Der Einfluss von Orthosubstituenten auf die Reaktionsfähigkeit der Aminogruppe gegen Alkylierungsmittel ist offenbar verknüpft mit dem Schutz der orthoständigen Wasserstoffatome bei der Substitution, welcher so weit gehen kann, dass der Eintritt von Halogenatomen in den Kern nur unter gleichzeitiger Abspaltung einer Alkylgruppe am Stickstoff erfolgt. Besonders eigenartig ist es, dass die Anwesenheit von Orthosubstituenten die Diacetylierung in auffallendem Masse erleichtert[2]; diese Tatsache sieht Fries — wohl mit Recht — als Beweis dafür an, dass nicht sterische Verhältnisse die Ursache einmal der Hinderung, dann der Begünstigung sein können, ohne dass er aber in der Lage ist, eine Aufklärung über die Ursache zu geben.

o-Aminobenzophenon wurde in alkalischer Flüssigkeit mit erheblichem Überschuss von Dimethylsulfat

1) Ann. 346, 128 (1906).
2) Ulffers u. von Janson, Ber. 27, 93 (1894).
Sudborough, Proc. chem. Soc. 17, 45.
Fries, Ann. 346, 153 (1906).

in der Siedehitze behandelt, bis die Lösung auf Zusatz von Kaliumjodid einen Niederschlag von quaternärem Jodid gab. Durch Ausäthern der alkalischen Flüssigkeiten, Verdampfen des Äthers und Vakuumdestillation wurde ein innerhalb zweier Grade übergehendes, hellgoldgelbes Öl erhalten, welches auch in Eiskochsalzmischung nicht zum Erstarren zu bringen war. Die Analysenwerte lagen zwischen den für die mono- und dimethylierte Base berechneten Werten, doch innerhalb der Fehlergrenzen der letzteren. Da die Methylierung bis zur Bildung quaternärer Base fortgesetzt war, schien kein Grund vorzuliegen, die tertiäre Natur des Produktes in Zweifel zu ziehen. Baeyer[1] erhielt auf gleiche Weise aus p-Aminobenzophenon ein Gemisch von etwa gleichen Teilen tertiärer und quaternärer Verbindung, während m-Aminobenzophenon sogar völlig in die quaternäre Verbindung überging. Bei der Verarbeitung der Produkte von Kondensationsversuchen, die mit dem öligen Methylierungsprodukte angestellt waren, wurden gelbe Kristalle erhalten, welche schliesslich als o-Monomethylaminobenzophenon erkannt wurden und welche beim Impfen das ölige Methylierungsprodukt zu einem Kristallbrei erstarren liessen. Durch Abpressen auf Ton erhielt man 30 bis 40 % des Gewichtes an monomethylierter Base. Dieselbe ist bereits von Ullmann und Bleier[2] durch Methylierung von p-Toluolsulfon-o-aminobenzophenon und Verseifen des Produktes mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten worden.

1) Ann. 354, 188 und 190 (1907).
2) Ber. 35, 4273 (1902).

Die völlige Methylierung der Base zu o-Dimethylaminobenzophenon wollte zunächst trotz Anwendung eines grossen Überschusses von Methylsulfat und trotz mehrfacher Änderung der Arbeitsweise nicht gelingen. Die Produkte enthielten immer noch sekundäre Base, wie mittels Natriumnitrit in salzsaurer Lösung leicht nachzuweisen war. Die Ausbeute an quaternärer Base war auch zu gering, als dass man daraus genügende Mengen der tertiären Base hätte erzielen können.

Versuche, die Methylierung mit Methylsulfat und starker Alkalilauge im Einschmelzrohr bei 150 ° vorzunehmen, schlugen fehl, da die Rohre zertrümmert wurden.

Dagegen führt folgendes Verfahren zum Ziel:

In einem mit langem Steigrohr und Tropftrichter versehenen Kolben werden 50 g o-Aminobenzophenon mit etwa 150 ccm Wasser übergossen, 20 ccm Dimethylsulfat hinzugefügt und die Mischung auf dem Sandbade unter gut wirkendem Abzuge zum Sieden erhitzt. Durch den Tropftrichter lässt man nach und nach Alkalilauge zufliessen, bis ein bleibender Überschuss vorhanden ist, gibt dann wieder 20 ccm Dimethylsulfat hinzu und wiederholt dies Verfahren mindestens vier- bis fünfmal. Man äthert dann aus und stellt die alkalische Flüssigkeit zur Verarbeitung auf quaternäres Jodid zurück. Durch Abdestillieren erhält man ein Gemisch sekundärer und tertiärer Base. 20 g dieses Gemisches werden mit 40 ccm Dimethylsulfat und 40 g grob gepulvertem Natriumhydroxyd [1] in einem 1,5 bis 2 l fassenden, mit

1) Zerkleinerung leicht in eisernem Mörser ausführbar.

langem und weitem (1,5 bis 2 cm) Steigrohr versehenen Kolben gegeben und unter dauernder Beobachtung in einem siedenden Wasserbade erhitzt, bis die Reaktion einzutreten beginnt; den sehr bald erfolgenden Reaktionsbeginn erkennt man daran, dass die Masse dick wird und anfängt, sich aufzublähen. Man nimmt nun den Kolben sofort aus dem Wasserbade und stellt ihn auf einen bereit gestellten Strohkranz. Innerhalb einer halben bis ganzen Minute wird die Reaktion sehr heftig und aus dem Steigrohr entweichen schwere Dämpfe. Die Reaktion lässt bald wieder nach. Nach einiger Zeit wird durch das Steigrohr Wasser in zunächst ganz kleinen Mengen, im ganzen etwa 200 g gegeben. Der Wasserzusatz muss vorsichtig geschehen, da er wieder Entweichen von Dämpfen hervorruft. Nach Zusatz der gesamten Wassermenge erhitzt man noch eine halbe Stunde im Wasserbade. Durch Ausäthern der alkalischen Flüssigkeit, die selbst auf Trimethylaminobenzophenonjodid verarbeitet wird, und Vakuumdestillation des Abdampfrückstandes wird reines o-Dimethylaminobenzophenon erhalten.

Die zweite Phase der Methylierung kann nur im Freien und mit grosser Vorsicht vorgenommen werden, da die entweichenden Dämpfe von Methylsulfat sehr gefährlich sind. Man entferne sich während des stürmischen Reaktionsverlaufes weit aus dem Bereiche der Dämpfe. Grössere Mengen als die angegebenen sind auf einmal nicht in Arbeit zu nehmen. Wenige Tropfen Wasser wirken nicht schädlich, sodass jedesmalige Reinigung und Trocknung des Kolbens nicht nötig ist. In einer Phase kann die Methylierung nicht

ausgeführt werden; als in der angegebenen Weise 10 g o-Aminobenzophenon (statt 20 g des teilweise methylierten Produktes) mit 40 ccm Methylsulfat und 40 g Ätznatron behandelt wurden, war keine völlige Methylierung zur tertiären Base erfolgt.

o-Monomethylaminobenzophenon.

$C_6 H_5 . CO . C_6 H_4 . NH . CH_3 = 211{,}14.$

Aus Äther kristallisiert in Form feiner goldgelber Nadeln vom Schmelzpunkt 67 ° erhalten. (Ullmann und Bleier[1] fanden 66 °). Mit Wasserdämpfen langsam flüchtig und in heissem Wasser mit goldgelber Farbe etwas löslich. In allen organischen Lösungsmitteln (Alkohol, Äther, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Aceton, Eisessig) leicht löslich. Die salzsaure Lösung trübt sich auf Zusatz von Natriumnitrit, offenbar infolge Bildung des Nitrosamins. Das o-Monomethylaminobenzophenon gibt ein schwer lösliches Ferrocyanat.

0,1199 g gaben bei der Verbrennung 0,3505 g CO_2 und 0,0715 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14} H_{13} NO$:
C = 79,72 %	79,57 %
H = 6,67 %	6,20 %.

1) L. c.

o-Monomethylaminobenzophenonplatinchlorid.

$(C_{14}H_{13}NO \cdot HCl)_2 PtCl_4 = 831{,}8.$

Eine Lösung der Base in 10 prozentiger Salzsäure wurde mit überschüssiger Platinchloridchlorwasserstoff-lösung versetzt. Die sich allmählich ausscheidenden Kriställchen wurden abgesaugt und etwas nachgewaschen und getrocknet.

Hellbraunes kristallinisches Pulver, welches bei höherer Temperatur dunkler wird und unter Zersetzung bei 185 bis 188 ° schmilzt.

0,1274 g hinterliessen beim Glühen 0,0298 g Platin.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{14}H_{13}NO \cdot HCl)_2 PtCl_4$:
Pt = 23,39 %	23,42 %.

o-Monomethylaminobenzophenongoldchlorid.

$C_{14}H_{13}NO \cdot HCl \cdot AuCl_3 = 551{,}2.$

Die Lösung der Base in 10prozentiger Salzsäure schied auf Zusatz von Goldchloridchlorwasserstoff sogleich einen fein verteilten, festen Niederschlag aus, der abfiltriert, mit sehr verdünnter Goldlösung gewaschen und getrocknet wurde.

Hellgoldgelbes Pulver, sich bei höherer Temperatur dunkelfärbend und bei 146 ° unter Zersetzung schmelzend.

0,1573 g hinterliessen beim Glühen 0,0563 g Gold.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{13}NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$:
Au = 35,79 %.	35,78 %.

o-Dimethylaminobenzophenon.

$C_6H_5 . CO . C_6H_4 . N(CH_3)_2 = 225{,}15.$

Die Darstellung erfolgte einerseits in der beschriebenen Weise durch Methylierung von o-Aminobenzophenon, andererseits durch Erhitzen von o-Trimethylaminobenzophenonjodid (s. u.) unter Evakuieren im Ölbade auf etwa 180°. Im letzteren Falle löste ich den Rückstand in Äther, filtrierte von etwaigem unzersetzten Jodid ab, verdunstete den Äther und unterwarf das zurückbleibende Öl der fraktionierten Destillation im Vakuum. Das o-Dimethylaminobenzophenon siedet bei 238° und 67 mm Druck oder bei 251° und 90 mm Druck und geht als hellgoldgelbe, dickölige Flüssigkeit über. Nach halbjährigem Stehen begann eine Probe zu kristallisieren; durch Impfen konnte das ganze Produkt fest erhalten werden in Form einer gelben Kristallmasse vom Schmelzpunkt 28—29°. Es bildet ein schwer lösliches Ferrocyanat, wird in verdünnt salzsaurer Lösung durch Natriumnitrit nicht verändert und ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0,1914 g lieferten bei der Verbrennung 0,5604 g CO_2 und 0,1168 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{15}NO$:
C = 79,84%	79,95%
H = 6,83%	6,71%.

o-Dimethylaminobenzophenonplatinchlorid.

$(C_{15}H_{15}NO\,HCl)_2\,PtCl_4 . H_2O = 877{,}8.$

Aus der salzsauren Lösung der Base mit Platinchloridchlorwasserstofflösung als orangefarbener, fein

verteilter Niederschlag gefällt. Schmilzt unter Zersetzung bei 200°, nachdem es sich vorher dunkel gefärbt hat.

0,5273 g verloren bei einstündigem Erhitzen auf 105° 0,0097 g an Gewicht und hinterliessen beim Glühen 0,1192 g Platin.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{15}H_{15}NO\,HCl)_2\,PtCl_4 . H_2O$:
H_2O = 1,84%	2,05%
Pt = 22,60%	22,19%.

o-Dimethylaminobenzophenongoldchlorid.

$C_{15}H_{15}NO . HCl . AuCl_3 = 565,2.$

Die salzsaure Lösung der Base wurde mit Goldchloridchlorwasserstofflösung gefällt und der entstandene gelbe Niederschlag abgesaugt, mit sehr verdünnter angesäuerter Goldlösung gewaschen und getrocknet.

Gelbes Pulver, sich bei höherer Temperatur dunkel färbend und bei 185° unter Zersetzung schmelzend.

0,0845 g hinterliessen beim Glühen 0,0293 g Gold.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{15}NO . HCl . AuCl_3$:
Au = 34,67%	34,89%.

o-Trimethylaminobenzophenonjodid.

$C_6H_5 . CO . C_6H_4 . N(CH_3)_3\,J = 367,15.$

Die ausgeätherten alkalischen Flüssigkeiten von der Methylierung des o-Aminobenzophenons wurden mit konzentrierter Jodkaliumlösung versetzt und nach Reiben

mit dem Glasstab 12 Stunden unter Eiskühlung stehen gelassen. Es schieden sich feine Nädelchen aus, die aus heissem Wasser umkristallisiert wurden. Die Menge des erhaltenen Jodids betrug etwa 8 bis 10 Prozent der in Arbeit genommenen Base.

Feine, schwach gelbliche Nadeln, in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, in der Hitze leichter löslich; in Äther unlöslich.

Es schmilzt bei 176—177° unter Abspaltung von Methyljodid.

0,1928 g ergaben nach Carius 0,1246 g AgJ.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{18}NOJ$:
J = 34,93%	34,59%.

Zusammenstellung der isomeren Dimethylamino-Benzhydrole und -Benzophenone.

Da durch vorstehende Untersuchungen sämtliche stellungsisomeren Dimethylamino - Benzhydrole und Benzophenone bekannt geworden sind, dürfte ein Vergleich der Farbe und Schmelzpunkte derselben sowie der nichtmethylierten Verbindungen von Interesse sein.

Aminobenzhydrole.

Ortho-[1]	Meta-[2]	Para-[3]
120°		121°
farblos.		farblos.

1) S. Gabriel und R. Stelzner, Ber. 29, 1304 (1896).
2) Unbekannt?
3) H. Kippenberg, Ber. 30, 1136 (1897).

Dimethylaminobenzhydrole.

Ortho-	Meta-[1]	Para-[2]
67,5—68,5°	102°	69—70°
schwach gelblich.	farblos.	farblos.

Aminobenzophenone.

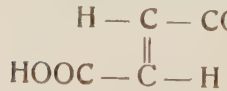
Ortho-[3]	Meta-[4]	Para-[5]
105—106°	87°	124°
gelb.	gelb.	farblos.

Dimethylaminobenzophenone.

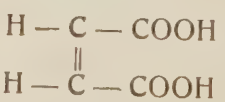
Ortho-	Meta-[6]	Para-[7]
28—29°	47°	90°
gelb.	schwach gelblich.	farblos.

Versuche zur Synthese von o-Amino-β-Phenylzimtsäure.

Von stereoisomeren Säurederivaten des Äthylens sind die Maleïn- und Fumarsäure am bekanntesten. Durch die Anhydridbildung der Maleïnsäure ergibt sich klar ihre Konstitution.



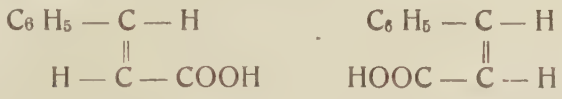
Fumarsäure



Maleïnsäure

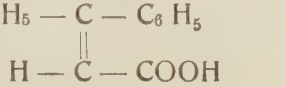
1) A. Baeyer, Ann. 354, 190 (1907).
2) K. Albrecht, Ber. 21, 3293 (1888).
3) R. Geigy und W. Koenigs, Ber. 18, 2403 (1885).
4) Ebendaselbst, S. 2401.
5) O. Döbner, Ann. 210, 268 (1881).
6) A. Baeyer, Ann. 354, 188 (1907).
7) O. Döbner, Ann. 217, 257 (1883).

In der aromatischen Reihe entsprechen denselben die Zimtsäuren.



Zimtsäure Allozimtsäure

Von der β-Phenylzimtsäure



kann es der Theorie nach keine Stereomeren geben; es ist der Eintritt eines Radikals in einen der beiden Benzolkerne erforderlich, um Isomerie hervorzurufen.

Ähnliche Verbindungen, β-Alkylzimtsäuren, wurden zunächst von Schröter[1] nach der Reformatzkyschen Reaktion (in abgeänderter Form) gewonnen. Rupe und Busolt[2] stellten nach der ursprünglichen Reformatzkyschen Arbeitsweise β-Phenylzimtsäure dar; ebenso erhielten R. Stoermer und E. Friderici[3] die β-o-Anisylzimtsäure und die α-Methyl-β-o-Anisylzimtsäure. Analog hoffte ich die o-Amino-β-phenylzimtsäure oder Derivate derselben gewinnen zu können.

Die Reformatzkysche Reaktion beruht auf der Einwirkung von Zink auf ein Gemenge eines Halogenfettsäureesters und einer Karbonylverbindung,

1) Ber. 37, 1090 (1904); Ber. 40, 1589 (1907); Ber. 41, 5 (1908).

2) Ber. 40, 4537 (1907).

3) Ber. 41, 324 (1908); E. Friderici, Dissertation, Rostock 1908.

einer Einwirkung, welche Reformatzky[1] auf Veranlassung von Saytzeff zuerst untersuchte und die nachher mannigfache Anwendung fand.[2]

Indem Barbier und Grignard und andere das Zink durch Magnesium ersetzten, unter Ätherzusatz arbeiteten und die zunächst für sich dargestellten halogenmagnesiumorganischen Verbindungen auf sauerstoffhaltige Verbindungen einwirken liessen, schufen sie eine Methode, die ausserordentliche Wichtigkeit erlangt hat und die in dieser Arbeit bei der Synthese von o-Aminodiphenyläthylen und Derivaten desselben zur Anwendung gelangt ist.

Die Reformatzkysche Reaktion verläuft wie die Grignardsche in drei Phasen:

I.

$$CH_2\,Br\,.\,CO\,OR + Zn = Br\,Zn\,.\,CH_2\,.\,CO\,OR.$$

II.

$$\begin{matrix} R^1 \\ R^2 \end{matrix}\!\!> CO + Br\,Zn\,.\,CH_2\,.\,CO\,OR =$$

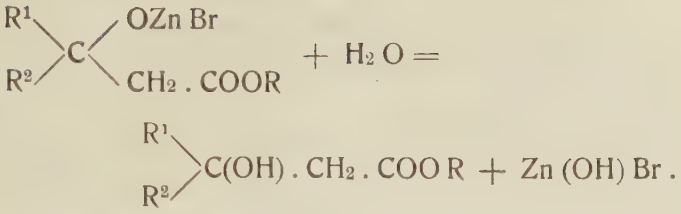
$$\begin{matrix} R^1 \\ R^2 \end{matrix}\!\!> C < \begin{matrix} OZn\,Br \\ CH_2\,.\,CO\,OR. \end{matrix}$$

---

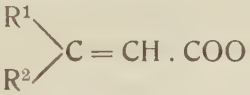
1) Ber. 20, 1210 (1887); ebenda 28, 2842 (1895).
Journ. f. prakt Chem. 54, 469 u. 477 (1896); daselbst Angabe der bezüglichen in russischen Zeitschriften veröffentlichten Arbeiten.

2) Barbier u. Bouveault, C. rend. 122, 393; Ber. 29. Ref. 222 (1896).
Tiemann, Ber. 33, 559 (1900).
Wallach, Ann. 314, 147, (1901).
Schröter, Ber. 37, 1090 (1904); ebenda 40, 1589 (1907); ebenda 41, 5 (1908).
Rupe u. Busolt, Ber. 40, 4537 (1907).
Zeltner, Journ. f. prakt. Chem. 77, 393 (1908); ebenda 78, 97 (1908).

III.



Durch Wasserabspaltung entsteht dann aus dem Oxysäureester der ungesättigte Ester:



Nach dieser Reaktion würde o-Amino-β-Phenylzimtsäure, beziehungsweise zunächst der entsprechende Oxysäureester aus o-Aminobenzophenon, Bromessigester und Zink darstellbar sein. Da hierbei jedoch mit der Möglichkeit des Ringschlusses zu einem Karbostyril gerechnet werden musste, wurde diese Reaktion erst in zweiter Linie angestellt und zunächst die Kondensation mit o-Dimethylaminobenzophenon versucht. Die erwarteten Verbindungen wurden jedoch nicht erhalten. Das o-Aminobenzophenon und o-Dimethylaminobenzophenon verhalten sich also anders wie das Benzophenon selbst und sein Methoxyderivat.

Einwirkung von Zink und Bromessigester auf o-Dimethylaminobenzophenon.

Nach verschiedenen Vorversuchen, bei welchen mit kleineren Mengen Ausgangsmaterial teils ohne Verdünnungsmittel, teils unter Zusatz verschiedener Mengen

von Benzol und Äther die besten Bedingungen für Eintreten der Reaktion festzustellen gesucht wurden, führte ich folgende Versuche mit etwas grösseren Mengen durch:

9 g o-Dimethylaminobenzophenon, 15 g bromessigsaures Äthyl und 70 g Benzol wurden unter Zusatz von 2 g Zink unter sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Es trat Reaktion ein, welche der starken Verdünnung wegen fortgesetzter geringer Wärmezufuhr bedurfte. Die Anwendung starker Verdünnung hatte sich in den Vorversuchen als zweckmässig erwiesen, da das Zink durch die sich ausscheidende unlösliche Substanz sonst vor weiterem Angegriffenwerden geschützt wurde. Die Flüssigkeit färbte sich rötlich und trübte sich. Nach und nach wurden noch 8 g Zink hinzugegeben und die Flüssigkeit nach Beendigung der Reaktion zum Sieden erhitzt. Die Gesamtdauer der Operation betrug etwa drei Stunden. Inzwischen hatte sich am Boden ein ebenso wie das darüberstehende Benzol rotbraun gefärbtes Öl abgeschieden.

Das Reaktionsprodukt wurde zunächst mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, doch selbst bei Anwendung von 300 g derselben konnte nur teilweise Lösung erzielt werden. Das Unlösliche war anscheinend ein schwer lösliches schwefelsaures Salz des Reaktionsproduktes. Durch Übersättigen mit Ammoniak und Zugabe von Äther konnte es langsam in Lösung gebracht werden. Der Ätherauszug wurde eingedampft und der Rückstand zur Verseifung des vermutlich entstandenen Esters mit methylalkoholischer Kalilauge

versetzt; nach 24stündigem Stehen wurde neutralisiert, mit Wasser versetzt und auf dem Wasserbade von Alkohol befreit; die Neutralisation erfolgte, damit der Alkaliüberschuss in der Wärme keine Zersetzung bewirke. Nach der Alkoholverdunstung machte ich wieder schwach alkalisch und ätherte aus, um das Unverseifte zu entfernen. Die Menge desselben war erheblich; es bestand hauptsächlich aus dem Ausgangsmaterial, dem o-Dimethylaminobenzophenon. Nach dem Verdunsten des Äthers schied sich daraus eine geringe Menge einer braunen Substanz aus, deren Schwerlöslichkeit in Alkohol eine Isolierung ermöglichte und welche unten näher beschrieben ist. Die ausgeätherte wässerige Flüssigkeit, in welcher die gesuchte Säure als Salz vermutet wurde, schied beim Eindampfen eine braune, harzige Substanz aus, die sich auf Wasserzusatz wieder löste und die beim Übersättigen mit Essigsäure als dunkelbraune, allmählich fest werdende, amorphe Masse ausfiel. Es gelang aber auf keine Weise, hieraus einen kristallinischen oder auch nur einheitlichen Stoff zu gewinnen, vielmehr trat immer weitere Verharzung ein.

Bei einem zweiten, zunächst in gleicher Weise, aber mit bromessigsaurem Methyl angestellten Kondensationsversuch wurde die Zersetzung der zinkorganischen Verbindung mit konzentrierter Ammoniumchloridlösung und Ammoniak vorgenommen und das durch Verdunsten des Ätherbenzolgemisches erhaltene Kondensationsprodukt vor der Verseifung einige Tage zur etwaigen Kristallisation stehen gelassen. Es schieden sich Kriställchen aus: die gleiche Substanz in etwa gleicher Menge, welche aus dem Unverseifbaren des

ersten Versuches gewonnen war. Das davon getrennte Öl wurde in mehreren Teilen weiter verarbeitet, doch gelang auch hieraus trotz mannigfacher Versuchsabänderungen die Gewinnung einer einheitlichen Substanz nicht. Vielleicht war bei der Zerlegung des Reaktionsproduktes oder bei der Verseifung tiefergehende Zersetzung unter Rückbildung des Ketons eingetreten; vermutlich war aber die Kondensation überhaupt nicht im erwarteten Sinne verlaufen.

Verbindung $C_{21}H_{21}NO_2$.

Mol. = 319,20.

Die braunen Kriställchen, welche bei beiden Versuchen in etwa gleicher Menge (je 0,35 g) erhalten waren, wurden mehrmals aus siedendem Alkohol umkristallisiert. Es wurden so sehr schöne, braune, glänzende Nädelchen vom Schmelzpunkt 203—204° erhalten, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Ligroin in der Kälte schwer, leichter in der Hitze, in Äther und Benzol sehr leicht löslich waren. Die Substanz löst sich beim Erwärmen leicht in verdünnten Säuren, aber nicht in Laugen. Alkoholische Kalilauge verändert auch bei einstündigem Kochen nicht. Eine schwefelsaure Lösung entfärbt Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur nicht sogleich, dagegen wird Brom in Eisessiglösung entfärbt. Die Substanz gibt schwer lösliches Ferrocyanat und schwer lösliches Platindoppelsalz. Ein Oxim konnte bei einstündigem Erhitzen mit alkoholisch-alkalischer Hydroxylaminlösung nicht erhalten werden. Die Substanz wurde auch in

einer gold- und grüngelben Form von gleichem Schmelzpunkt beobachtet.

0,1139 g lieferten bei der Verbrennung 0,3311 g CO_2 und 0,0703 g H_2O.

0,1222 g lieferten nach Dumas 4,6 ccm Stickstoff bei 757 mm Druck und 18°.

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{21}NO_2$:	für $C_{22}H_{23}NO_2$:
C = 79,28%	78,95%	79,23%
H = 6,90%	6,63%	6,96%
N = 4,40%	4,40%	4,21%.

Platinchloriddoppelzalz der Verbindung $C_{21}H_{21}NO_2$.

$(C_{21}H_{21}NO_2 . HCl)_2 Pt Cl_4 = 1047,9.$

Die salzsaure Lösung der Base wurde mit Platinchloridchlorwasserstofflösung gefällt und der entstandene Niederschlag abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Hellfleischfarbenes Pulver, welches sich bei höherer Temperatur rötlich färbt und welches bei 136° unter Zersetzung zu schmelzen beginnt.

0,0330 g hinterliessen beim Glühen 0,0061 g Platin.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{21}H_{21}NO_2 . HCl)_2 Pt Cl_4$:
Pt = 18,49%	18,59%.

In der Annahme, dass das Platinsalz nach der Formel $R_2 Pt Cl_6 H_2$ zusammengesetzt ist und R ein Atom Stickstoff enthält, berechnet sich daraus das Molekulargewicht der Base zu 322 und der Stickstoffgehalt zu 4,36%. Die gute Übereinstimmung mit dem

durch direkte Stickstoffbestimmung gefundenen Werte lässt die Formel $C_{21}H_{21}NO_2$ (Mol. = 319,2) als die wahrscheinlichere erscheinen, während die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung mehr für die Zusammensetzung $C_{22}H_{23}NO_2$ (Mol. = 333,2) spricht. Leider gestattete die geringe Menge des vorliegenden Materials weder weitere Analysen noch weitere Versuche, so dass die Natur der interessanten Substanz nicht aufzuklären war. Vermutlich ist sie durch Kondensation des o-Dimethylaminobenzophenons mit sekundär aus dem Bromessigester unter Wirkung des Zinkes gebildeten Kondensationsprodukten entstanden.

Einwirkung von Zink und Bromessigester auf o-Aminobenzophenon.

Nach in verschiedener Weise angestellten Vorversuchen, bei welchen teils Verharzung eintrat, teils das Ausgangsketon unverändert zurückgewonnen wurde, verfuhr ich in folgender Weise:

5 g o-Aminobenzophenon, 25 g Bromessigsäuremethylester und 75 g Benzol wurden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt und Zinkspäne portionsweise zugegeben. Mit dem Sieden begann die Reaktion, die zur dauernden Unterhaltung geringer Wärmezufuhr bedurfte. Die Flüssigkeit färbte sich hellbraun, trübte sich und schied eine hellbraune, zähe, benzolunlösliche Masse aus, welche das Zink teilweise mechanisch der Reaktion entzog, so dass ein erheblicher Überschuss desselben, im ganzen etwa 20 g, zugegeben wurde. Nach zwei Stunden war der Bromessigester

gebunden — beim Öffnen des Kolbens trat kein Tränen der Augen mehr ein — doch wurde noch $1^1/_2$ Stunde länger erhitzt.

Das Produkt zersetzte ich mit verdünnter Schwefelsäure und trennte die beiden Schichten im Scheidetrichter. Die saure, wässrige Flüssigkeit wurde mit Ammoniumchlorid und Ammoniak im Überschuss versetzt, wobei nur eine geringe Trübung entstand. Das Reaktionsprodukt war also nicht in die saure Füssigkeit übergegangen.

Die Benzollösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterblieb eine dickölige Masse, die eine geringe Menge von Kristallen ausschied, welche sich auch bei mehrwöchentlichem Stehen nicht vermehrte. Eine Trennung von dem dicken Öl durch Lösungsmittel war nicht ausführbar. Da ein Versuch zeigte, dass das Reaktionsprodukt in konzentrierter Salzsäure löslich, in verdünnter Salzsäure aber unlöslich war, wurde es mit konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,19) verrieben. Es blieben hierbei feine, fast farblose Kriställchen zurück, die in 10prozentiger Natronlauge in der Hitze löslich, in Sodalösung dagegen unlöslich waren. Sie schmolzen noch nicht bei 250°. Da sie das gesuchte Produkt nicht sein konnten und ihre Menge gering war, wurde von eingehender Untersuchung Abstand genommen. Die konzentriert salzsaure Lösung verdünnte ich mit der vierfachen Menge Wasser, filtrierte nach mehrstündigem Stehen die inzwischen fest gewordene Ausscheidung ab und löste sie in heissem Alkohol. Es konnte daraus nur eine kleine Menge gelber Kristalle erhalten werden, die bei 250° noch

nicht geschmolzen waren; der übrige Teil blieb schmierig. Die Kristalle stellten vielleicht ein Karbostyrilderivat dar. Eine Untersuchung lag nicht im Sinne dieser Arbeit.

Synthese von o-Aminodiphenyläthylen und o-Aminodiphenylpropylen und von Derivaten derselben.

Die Darstellung dieser Verbindungen erfolgte durch Grignardsche Synthese, durch Einwirkung von Alkylmagnesiumjodid auf substituiertes Benzophenon. Dabei entstanden stets in vorzüglicher Ausbeute die gut kristallisierenden Karbinole, aus denen durch Wasserabspaltung — Kochen mit verdünnter Schwefelsäure — die ungesättigten Derivate dargestellt wurden, die ebenfalls, so weit sie fest waren, leicht kristallisiert werden konnten.

Die Karbinole, Äthylene und Propylene sind — soweit sie fest sind — farblos; die öligen sind hell- bis goldgelb gefärbt. Die Schmelzpunkte der Äthylene liegen tiefer als die der Karbinole, desgleichen die Schmelzpunkte der dimethylierten Verbindungen tiefer, als die der nichtmethylierten. Die Schmelzpunktunterschiede der Derivate verschiedener Reihen sind recht beträchtlich.

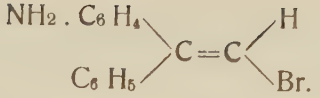
Die salzsauren und schwefelsauren Salze und die Platin- und Golddoppelsalze sind bei den Äthylenen und Propylenen im allgemeinen schwerer löslich als bei den entsprechenden Karbinolen; ebenso sind die Platin- und Golddoppelsalze der dimethylierten Ver-

bindungen meist schwerer löslich als die der nicht-methylierten. Soweit die Darstellung von Pikraten versucht wurde, waren dieselben — mit Ausnahme des sehr leicht löslichen o-Aminodiphenylpropylenpikrates — gut kristallisierend. Die Acetylierung der Aminoverbindungen erfolgte mit Essigsäureanhydrid schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Selbsterwärmung. Die Benzoylierung wurde nach der Schotten-Baumannschen Reaktion ausgeführt. Die Einwirkung von Brom auf die Äthylene hatte den Erfolg, dass sich sogleich Monobromide bildeten; die intermediär entstehenden Dibromide waren nicht isolierbar.

Von den zwei nach der Theorie möglichen Monobromäthylenen wurde stets nur eins erhalten und dieses liess sich auch auf keinem Wege in das andere Isomere umlagern, weder durch Behandeln mit rauchender Salzsäure, noch durch Brom im Sonnenlicht, noch durch anhaltende Bestrahlung mit dem an ultravioletten Strahlen reichen Uviollicht. Dieses Ergebnis ist um so auffallender, als es gelungen ist, Verbindungen, die bisher für völlig stabil galten, wie Zimtsäure und Fumarsäure, in die labileren Formen überzuführen. [1]

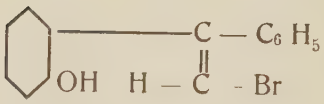
In den dargestellten Bromiden kommt dem Bromatom vermutlich die der Amidogruppe abgewandte Stellung, die kurz als trans-Stellung bezeichnet sein soll, zu. Doch konnte ein sicherer Beweis hierfür nicht erbracht werden.

1) R. Stoermer, Sitzungsber. u. Abhandl. der naturforsch. Gesellschaft zu Rostock. Neue Folge, Bd. I, 1 (1909). (Vorl. Mitteil.)

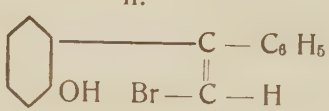


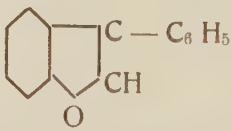
Stoermer und Simon[1] konnten die Konstitution der o-Oxydiphenylmonobromäthylene und der sich davon ableitenden Methyläther, der o-Anisylverbindungen, dadurch bestimmen, dass sich die eine Form (I) beim Erhitzen mit Natronlauge nicht veränderte, während die andere (II) in Phenylkumaron überging.

I.



II.





Phenylkumaron.

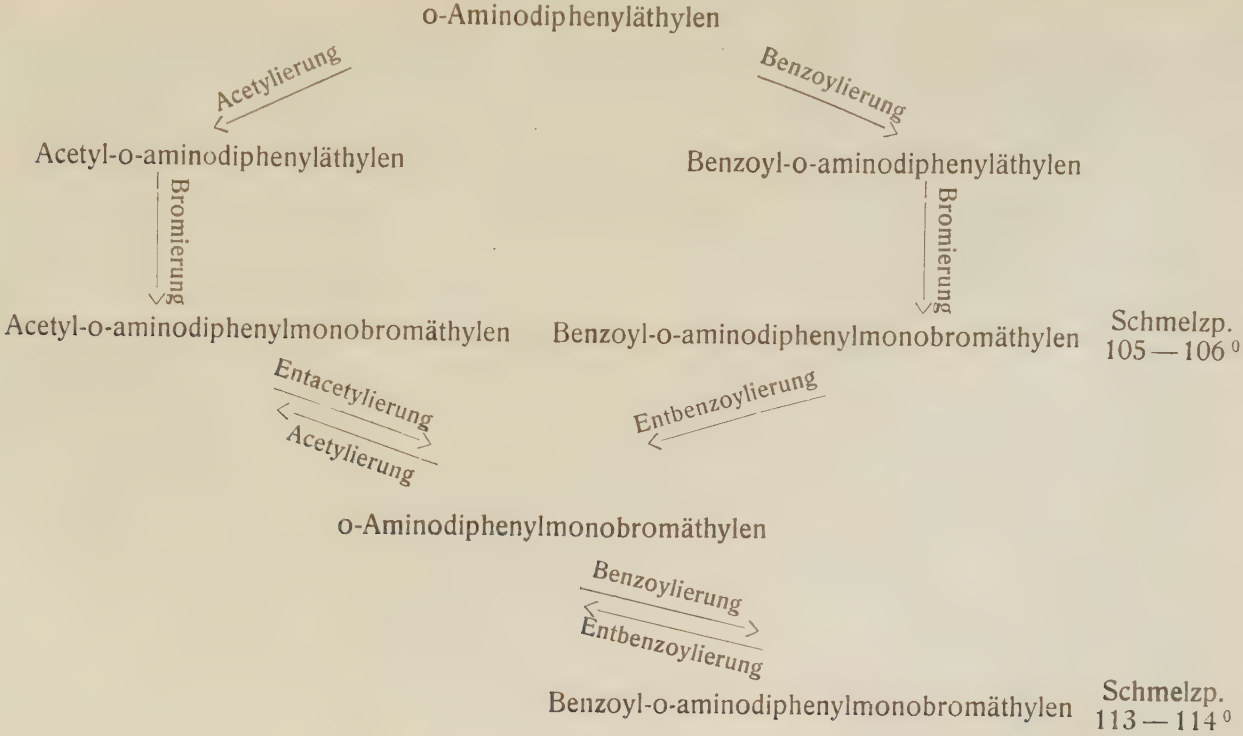
Die Überführung von o-Aminodiphenylmonobromäthylen in Phenylindol durch Halogenwasserstoffabspaltung gelang direkt nicht, sondern erst dann, als Gelegenheit zur intermediären Aufhebung der Doppelbindung der Äthylenkohlenstoffatome gegeben wurde. Dies spricht für die trans-Stellung des Halogenatoms.

Ich hoffte den sicheren Konstitutionsbeweis alsdann dadurch erbringen zu können, dass ich die Amidoverbindung durch Diazotieren und Verkochen in die

1) Ann. 342, 1 (1905).

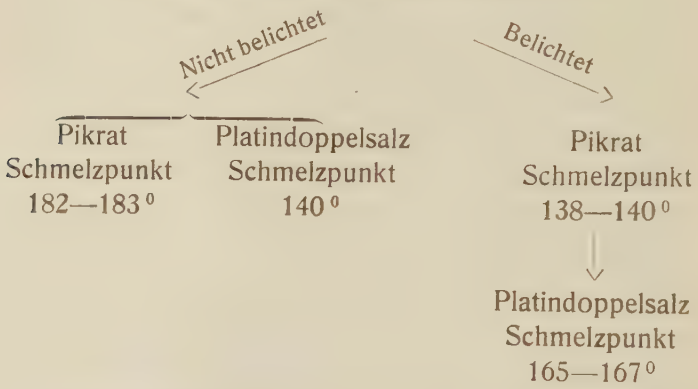
von Stoermer und Simon dargestellte o-Oxyverbindung und durch Methylieren in das entsprechende o-Anisylphenylmonobromäthylen überführte. Da von diesen Verbindungen beide Stereomere bekannt sind, hätte sich ergeben müssen, welche Konfiguration der Amidoverbindung zukommt. Die Absicht scheiterte jedoch an dem beim Diazotieren eintretenden Ringschluss zu einem Cinnolinderivat.

Bei den untersuchten basischen Monobromäthylenen ist die Bildung des einen Stereomeren offenbar ganz ausserordentlich begünstigt. Von dem benzoylierten o-Aminodiphenylmonobromäthylen wurden allerdings zwei verschiedene Formen, eine bei 105—106° schmelzende und eine bei 113—114° schmelzende gefunden. Die erste erhielt ich beim Bromieren von Benzoyl-o-aminodiphenyläthylen, die zweite beim Benzoylieren von o-Aminodiphenylmonobromäthylen. Letztere Verbindung wurde durch Abspaltung der Acetyl- oder Benzoylgruppe aus dem Acetyl-o-aminodiphenylmonobromäthylen, beziehungsweise dem Benzoyl-o-aminodiphenylmonobromäthylen (Schmelzpunkt 105—106°) erhalten; sie ging beim Acetylieren wieder in dieselbe Acetylverbindung über, aus der sie zu gewinnen war, gab aber beim Benzoylieren nicht dieselbe Benzoylverbindung. Worauf die Verschiedenheit der beiden Benzoylverbindungen beruht, konnte nicht ermittelt werden; sie liessen sich auf keinem Wege in einander umlagern, so dass sie vorerst nicht mit Sicherheit als Stereomere angesehen werden können und bei der Erörterung der Stereomerieverhältnisse ausscheiden müssen.


o-Aminodiphenyläthylen
Acetylierung
Benzoylierung
Acetyl-o-aminodiphenyläthylen
Benzoyl-o-aminodiphenyläthylen
Bromierung
Bromierung
Acetyl-o-aminodiphenylmonobromäthylen
Benzoyl-o-aminodiphenylmonobromäthylen
Schmelzp. 105—106°
Entacetylierung
Acetylierung
Entbenzoylierung
o-Aminodiphenylmonobromäthylen
Benzoylierung
Entbenzoylierung
Benzoyl-o-aminodiphenylmonobromäthylen
Schmelzp. 113—114°

Bei der Untersuchung der Stereomerie der Propylene gestalteten die Verhältnisse sich dadurch schwierig, dass das o-Aminodiphenylpropylen einen niedrigen Schmelzpunkt besitzt (50—52°) und schwer kristallisiert, und dass das o-Dimethylaminodiphenylpropylen sogar ölig ist. Eine direkte Trennung von Stereomeren war im letztem Falle überhaupt nicht möglich. Es wurde daher zu dem Ausweg gegriffen, die Basen in höherschmelzende Salze überzuführen und mittels dieser eine Trennung zu versuchen. Bei dem o-Dimethylaminodiphenylpropylen eigneten sich hierzu das Pikrat und das Platindoppelsalz; bei dem o-Aminodiphenylpropylen erwiesen sich das salzsaure Salz und das Platindoppelsalz am geeignetsten. Bei der dimethylierten Verbindung konnte mit Hülfe der Salze festgestellt werden, dass das durch Wasserabspaltung aus dem Karbinol entstandene Propylen einheitlich und keine Mischung zweier Stereomeren war; bei der nichtmethylierten Verbindung wurde die gleiche, hier schon bei der Kristallisation mit ziemlicher Sicherheit festgestellte Tatsache durch die Untersuchung der Salze bestätigt. Bei dieser Verbindung, dem o-Aminodiphenylpropylen, gab auch das belichtete Produkt — allerdings neben Zersetzungsprodukten — genau dieselben Salze; es war also keine Umlagerung erfolgt. Aus dem belichteten o-Dimethylaminodiphenylpropylen konnte dagegen — neben dem Pikrat, welches das unbelichtete Produkt lieferte — ein Pikrat von wesentlich niedrigerem Schmelzpunkt, aber gleicher Zusammensetzung erhalten werden. Die aus diesem Pikrate in Freiheit gesetzte Base gab auch ein abweichendes Platindoppelsalz.

o-Dimethylaminodiphenylpropylen. Öl.



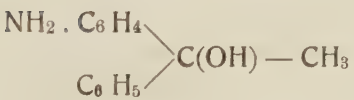
Dieses Ergebnis kann nicht anders gedeutet werden, als dass in diesem Falle eine Umlagerung erfolgt ist. Immerhin haftet aber einem derartigen Beweise — zumal es sich um den einzigen Fall einer beobachteten Umlagerung handelt — eine unvermeidliche Unsicherheit an. Dass bei dem entsprechenden nichtmethylierten Propylen eine Umlagerung nicht stattfand, ist kein Grund, die Umlagerung der dimethylierten Verbindung in Zweifel zu ziehen. Die nichtmethylierte Verbindung erhält sich bei der Bestrahlung mit Uviollicht auch insofern anders, als sie zum Teil tiefgehende Veränderung erleidet, die bei dem o-Dimethylaminodiphenylpropylen nicht stattfindet. Welche Konfiguration den beiden o-Dimethylaminodiphenylpropylenen zukommt, konnte nicht entschieden werden. Das o-Aminodiphenylpropylen besitzt die Methylgruppe wahrscheinlich in trans-Stellung zur Aminogruppe, wie aus dem leichten Übergang in das 3-Methyl-4-Phenylcinnolin (siehe dieses) zu schliessen ist.

Um die Stereomerieverhältnisse bei den Derivaten

des o-Aminodiphenyläthylens und seiner Homologen völlig aufzuklären, bedarf es noch weiterer Untersuchungen.

o-Aminodiphenylmethylkarbinol.

$C_{14}H_{15}NO = 213{,}15.$



Die Darstellung erfolgte durch Einwirkung von Magnesiumjodmethyl auf o-Aminobenzophenon. Es wurde ein vierfacher Überschuss der Magnesiumverbindung angewandt, weil dieselbe sich auch an die Aminogruppe anlagert zu Verbindungen, die bei der Zersetzung der Magnesiumverbindung wieder zerfallen. Durch Anwendung des Überschusses wurde erreicht, dass die Verbindung des Magnesiumjodmethyls mit der Karbonylgruppe eine vollständige wurde. Wasserabspaltend wirkte der Überschuss an Magnesiumjodmethyl nur in ganz geringem Maße.

11 g (4,5 Mol.) Magnesiumspäne wurden in einem mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen Kolben mit 20 ccm Äther übergossen und hierzu 60 g (4 Mol.) Jodmethyl und 60 g Äther in Mischung tropfenweise gegeben. Nach dem Aufhören der Einwirkung wurde noch etwa 20 Minuten lang zum Sieden erhitzt und dann unter Eiskühlung und Umschwenken eine Lösung von 20 g (1 Mol.) o-Aminobenzophenon in etwa 250 g

Äther vorsichtig zufliessen gelassen. Die Mischung färbte sich dunkelrot, wurde aber bei weiterem halbstündigen Erhitzen zum Sieden hell unter Abscheidung eines kristallinischen Niederschlages. Unter Eiskühlung wurde nun vorsichtig durch Zugabe kleiner Eisstückchen zersetzt und konzentrierte Ammoniumchloridlösung zwecks Lösung des Magnesiumhydroxydes zugegeben. Die Zersetzung muss alsbald vorgenommen werden, da bei längerem Stehen teilweise Verharzung eintritt. Die hellgelbe Ätherschicht wurde mittels Scheidetrichter abgetrennt und der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert. Das zurückbleibende Öl erstarrte sehr bald zu einer Kristallmasse. Die Ausbeute entsprach der Theorie. Durch Umkristallisieren aus heissem Ligroin und durch Fällen einer Lösung in wenig Benzol mittels Ligroin erhielt ich fast farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 84—85°. In Benzol, Äther und Alkohol leicht, in Ligroin schwer löslich. Die salzsaure Lösung gibt weder mit Gold- noch mit Platinchloridchlorwasserstofflösung Fällungen. Die schwefelsaure Lösung entfärbt Kaliumpermanganat unter Braunfärbung. Eine Lösung der Substanz in Eisessig entfärbt Brom nicht.

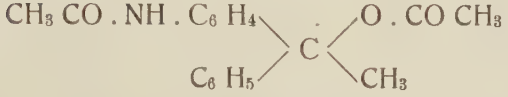
0,1436 g lieferten bei der Verbrennung 0,4146 g CO_2 und 0,0933 g H_2O.

0,2501 g lieferten nach Dumas 14,3 ccm Stickstoff bei 759 mm Druck und 16°.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{15}NO$:
C = 78,74%	78,82%
H = 7,27%	7,09%
N = 6,74%	6,59%.

Acetyl-o-aminodiphenylmethylkarbinolacetat.

$C_{18}H_{19}NO_3 = 297{,}18.$



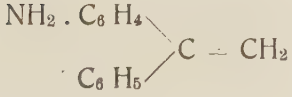
5 g o-Aminodiphenylmethylkarbinol wurden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid übergossen. Es trat Erwärmung, Lösung und alsdann Kristallisation ein. Nachdem die Mischung unter Wasserzusatz auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Geruches nach Essigsäureanhydrid erwärmt worden war, liess ich erkalten und kristallisierte das in einer Menge von 6,7 g erhaltene Produkt mehrmals aus Alkohol um. Fast farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 160—162°. In Alkohol und Chloroform leicht, ziemlich schwer in Äther und Benzol, sehr schwer beziehungsweise nicht löslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Eine Lösung der Substanz in Eisessig entfärbt Brom nicht.

0, 2678 g lieferten nach Dumas 11,0 ccm Stickstoff bei 16° und 745 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{19}NO_3$:
$N = 4{,}76\,\%$	$4{,}72\,\%$.

o-Aminodiphenyläthylen.

$C_{14}H_{13}N = 195{,}14.$



o-Aminodiphenylmethylkarbinol wurde mit etwa 35prozentiger Schwefelsäure eine Stunde am Rückfluss-

kühler zum Sieden erhitzt; nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak neutralisiert. Die ausgeschiedenen Kristalle, die in annähernd theoretischer Ausbeute erhalten wurden, filtrierte ich ab und kristallisierte sie mehrfach aus Alkohol um. Fast farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 76—77,5°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Eisessig, etwas schwerer in Ligroin. Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt goldgelbe Farbe ein, die beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwindet. Eine Lösung der Substanz in Eisessig entfärbt Brom sofort; desgleichen entfärbt eine schwefelsaure Lösung Kaliumpermanganat. o-Aminodiphenyläthylen gibt ein in Wasser ziemlich schwer, in Alkohl leicht, in Äther unlösliches salzsaures Salz. Die salzsaure Lösung gibt mit Platinchloridchlorwasserstoff einen hellgelbbraunen Niederschlag, der sich beim Erhitzen dunkel färbt und bei 195° unter Zersetzung schmilzt. Das Golddoppelsalz fällt ölig aus und zersetzt sich sogleich.

Imprägniert man einen Fichtenspan mit der alkoholischen Lösung des o-Aminodiphenyläthylens und befeuchtet ihn dann mit rauchender Salzsäure, so nimmt er nach einiger Zeit eine tief orange Färbung an. Das acetylierte und benzoylierte Äthylen zeigen diese Färbung nicht.

0,1578 g ergaben bei der Verbrennung 0,4987 g CO_2 und 0,0963 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{13}N$:
C = 86,19%	86,09%
H = 6,83%	6,71%.

o-Aminodiphenyläthylensulfat.

$C_{14} H_{13} N . H_2 SO_4 = 293{,}22.$

3 g o-Aminodiphenyläthylen wurden durch Erwärmen in 100 ccm 20prozentiger Schwefelsäure gelöst. Nach dem Kristallisieren wurde abgesaugt, nochmals aus verdünnter Schwefelsäure umkristallisiert, wieder abgesaugt, mit sehr verdünnter Schwefelsäure und dann mit Äther gewaschen und getrocknet. Feine, helle, glänzende Kristallblättchen mit schwachem Stich ins Rötliche. In Alkohol und Wasser leicht löslich, in Äther unlöslich. Schmelzpunkt 166—168°.

Zur Schwefelsäurebestimmung wurde das Sulfat unter Salzsäurezusatz in 50prozentigem Alkohol gelöst und diese Lösung mit Baryumchlorid gefällt.

0,3139 g ergaben 0,2474 g $Ba SO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14} H_{13} N . H_2 SO_4$:
$SO_4 = 32{,}43\,\%$	$32{,}76\,\%$.

o-Aminodiphenyläthylenpikrat.

$C_{14} H_{13} N . C_6 H_2 (NO_2)_3 OH = 424{,}28.$

0,5 g (1 Mol.) o-Aminodiphenyläthylen und 0,58 g (1 Mol.) Pikrinsäure wurden zusammen in wenig Benzol gelöst, die Lösung vorsichtig mit Ligroin gefällt und der Niederschlag aus heissem Benzol umkristallisiert. Lebhaft kanariengelbe Kriställchen, in Alkohol und Äther leicht, in Benzol in der Kälte ziemlich schwer, in der Wärme aber sehr leicht löslich; in Ligroin unlöslich.

0,1993 g lieferten bei der Verbrennung 0,4415 g CO_2 und 0,0796 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{13}N.C_6H_3N_3O_7$:
C = 60,42 %	56,57 %
H = 4,47 %	3,80 %.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N.C_6H_3N_3O_7.C_6H_6$:

C = 62,11 %

H = 4,41 %.

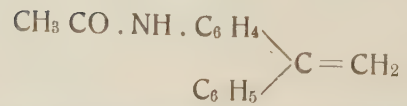
Aus den gefundenen Zahlenwerten ergab sich, dass das Pikrat Kristallbenzol — zwischen einem halben und einem ganzen Molekül — enthielt. Da das Kristallbenzol nicht im molekularen Verhältnis vorhanden, also wohl nur lose gebunden war, wurde die Substanz zwei Stunden im Wasserbadtrockenschrank erwärmt, wobei ein dem berechneten Kristallbenzolgehalte entsprechender Gewichtsverlust stattfand. Schmelzpunkt des Pikrates 149°. Die Analyse ergab jetzt folgende Werte:

0,1414 g ergaben bei der Verbrennung 0,2943 g CO_2 und 0,0524 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{13}N.C_6H_3N_3O_7$:
C = 56,76 %	56,57 %
H = 4,15 %	3,80 %.

Acetyl-o-aminodiphenyläthylen.

$C_{16}H_{15}NO = 237,15.$



10 g o-Aminodiphenyläthylen wurden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid übergossen. Unter Selbsterwärmung

trat Lösung und dann Kristallausscheidung ein. Nachdem das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Erwärmen mit Wasser zerstört war, wurde nach dem Erkalten die in annähernd theoretischer Ausbeute entstandene Kristallmasse abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert.

Dieselbe Substanz wurde erhalten, als o-Aminodiphenylmethylkarbinol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat längere Zeit am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt wurde. In diesem Falle war das Äthylen somit durch Abspaltung von Essigsäure aus dem zunächst entstandenen Essigsäureester des Karbinols gebildet worden.

Fast farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 122°, in Alkohol, Aceton und Eisessig besonders in der Wärme löslich; nicht oder nur sehr schwer löslich in Äther, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

Eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung in Aceton entfärbt Kaliumpermanganat sofort; ebenso entfärbt eine Lösung in Eisessig Brom.

0,1853 g lieferten bei der Verbrennung 0,5498 g CO_2 und 0,1082 H_2O.

0,1851 g ergaben nach Dumas 9,8 ccm Stickstoff bei 17° und 750 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{15}NO$:
C = 80,92%	80,96%
H = 6,53%	6,37%
N = 6,15%	5,92%.

Bromierung des Acetyl-o-aminodiphenyläthylens.

Die Bromierungsversuche wurden in verschiedener Weise vorgenommen. Von den dazu in Betracht kommenden Lösungsmitteln war das Acetyl-o-aminodiphenyläthylen nur in Eisessig löslich; eine Bromierung in diesem Lösungsmittel bei tiefer Temperatur war natürlich des Erstarrens wegen nicht möglich. Der Bromzusatz erfolgte in allen Fällen derart, dass eine Lösung, welche in 100 ccm Lösungsmittel 10 g oder 20 g Brom enthielt, unter lebhaftem Umschwenken in berechneter Menge tropfenweise aus einer Bürette in eine Lösung oder Anschwemmung des Acetyl-o-aminodiphenyläthylens zugegeben wurde. Sämtliche Versuche wurden sowohl im direkten Sonnenlicht, wie im Tageslicht, als auch im Dunkeln ausgeführt. Ferner wurde bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedenen Lösungsmitteln gearbeitet.

Im Einzelnen verliefen die Versuche folgendermassen:

Zur Bromierung bei tiefer Temperatur wurde fein zerriebenes o-Aminodiphenyläthylen einmal mit Äther, ein anderes Mal mit Schwefelkohlenstoff angeschlemmt und unter Kühlung mit Eiskochsalzmischung mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff bromiert. Der fein verteilte Niederschlag ging hierbei in eine gallertartige, ebenfalls in Äther und Schwefelkohlenstoff unlösliche Masse über. Bromwasserstoffabspaltung trat nicht in Erscheinung; brachte man aber den nach dem freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels erhaltenen Rückstand mit Wasser zusammen oder erwärmte man ihn auf dem Wasserbade, so fand sofortige

Abspaltung statt. Das in Äther und Schwefelkohlenstoff unlösliche Produkt war wahrscheinlich bromwasserstoffsaures Salz des trotz Vorhandenseins der Acetylgruppe schwach basischen Acetyl-o-aminodiphenylmonobromäthylens. Da dieses selbst in Äther und Schwefelkohlenstoff löslich ist, erscheint es unwahrscheinlich, dass das intermediär gebildete Dibromid unlöslich sei. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurde nur das eine unten beschriebene Monobromäthylen erhalten.

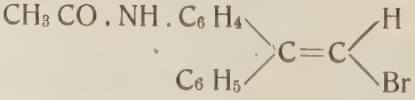
Eine weitere Versuchsreihe wurde in der Weise durchgeführt, dass das Äthylen in Eisessig gelöst und mittels Bromschwefelkohlenstoffmischung teils unter Kühlung mit Eiswasser, teils bei gewöhnlicher Temperatur bromiert wurde. Auf Zusatz der letzteren blieb die Flüssigkeit zunächst klar, trennte sich aber bei weiterem Zusatz in zwei Schichten. Nach Beendigung des Zusatzes des Broms, welches sofort gebunden wurde, gab ich Wasser und Äther hinzu und neutralisierte mit Ammoniak. Ein Teil des Produktes schied sich sogleich in Form weisser Kristalle aus, während die Hauptmenge durch Verdunsten des Ätherschwefelkohlenstoffgemisches als fast farblose Kristallmasse erhalten wurde. Die Kristalle besassen den Schmelzpunkt 140—144° und stellten schon annähernd reines Bromid dar. Die Abspaltung des Bromwasserstoffes wird auch hier nicht sichtbar, da derselbe vom Eisessig gelöst wird.

Endlich wurde bei einer Reihe von Versuchen nur in Eisessiglösung gearbeitet, indem nicht nur das Äthylen, sondern auch das Brom in solchem gelöst wurde. Die Versuche wurden bei 10°, 20° und 40°

und zwar sowohl im Sonnenlicht wie im Dunkeln angestellt. Bei einigen dieser Versuche war zur Äthylen-eisessiglösung ein Überschuss fein zerriebenen Natriumacetats gegeben worden, um den freiwerdenden Bromwasserstoff sofort zu binden und so eine etwaige umlagernde Wirkung desselben zu verhindern. Beim Verdünnen der bromierten Eisessiglösung mit Wasser und nach Zusatz von Natriumacetat, falls derselbe nicht schon vorher erfolgt war, fiel das Bromid fast quantitativ aus. Das so erhaltene Rohprodukt begann zwischen 138 und 141° zu sintern und war in keinem Falle unter 141° völlig geschmolzen, während der Schmelzpunkt des reinen Bromids bei 146° liegt. Weder durch fraktionierte Fällung aus der Eisessiglösung, noch durch fraktionierte Kristallisation war ein Bromid von niederem Schmelzpunkt zu erhalten. Auch die beim Verdünnen der Eisessiglösung gelöst gebliebenen, durch Ammoniak ausgefällten geringen Bromidmengen schmolzen nach einmaligem Umkristalliseren aus wenig Alkohol über 140°. Es kann somit mit Sicherheit behauptet werden, dass sich bei der Bromierung des Acetyl-o-aminodiphenyläthylens nur das eine Bromid vom Schmelzpunkt 146° bildet.

trans-Acetyl-o-aminodiphenylmonobromäthylen.

$C_{16}H_{14}NOBr = 316{,}11.$



Durch Umkristallisieren aus siedendem Alkohol wurde das Bromierungsprodukt des Acetyl-o-amino-

diphenyläthylens in farblosen Kriställchen vom Schmelzpunkt 146° erhalten. In Alkohol besonders in der Wärme leicht, auch in Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich; etwas schwerer löslich in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es keine Färbung. In 10prozentiger Salzsäure schwer, leicht in konzentrierter Salzsäure löslich. Das nicht bromierte Acetyl-o-aminodiphenyläthylen ist dagegen in Salzsäure unlöslich. Die Acetylgruppe ist fest gebunden; zweitägiges Stehenlassen mit rauchender Salzsäure spaltet dieselbe nicht ab, sondern erst Erhitzen mit derselben am Rückflusskühler. Pr-3-Phenylindol entsteht dabei nicht.

Die salzsaure Lösung des Bromids gab mit Platinchloridchlorwasserstoff hellfleischfarbenen Niederschlag; doch zeigte derselbe einen zu geringen und nicht gleichbleibenden Platingehalt.

0,1886 g lieferten nach Carius 0,1107 g Ag Br.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{14}NOBr$:
Br = 24,98%	25,30%.

Versuch zur Umlagerung des trans-Acetyl-o-aminodiphenylmonobromäthylens.

Eine warm bereitete Lösung von 3 g des Bromids (Schmelzpunkt 144—146°) in 20 ccm Benzol wurde in ein dünnwandiges Uviolglas, dessen lichte Weite etwa 12 mm betrug, unter Kohlensäureatmosphäre eingeschmolzen und 250 Stunden an der Uviollampe belichtet. Ein Teil des Bromids kristallisierte wieder aus; die Lösung färbte sich hellbräunlich. Nach der

Belichtung wurde die Lösung von der auskristallisierten Substanz, welche unverändert war, abgegossen und das Benzol bis auf eine ganz geringe Menge, die das braune Zersetzungsprodukt in Lösung hielt, freiwillig verdunsten gelassen. Das hierbei auskristallisierte Bromid zeigte nach dem Abpressen auf Ton den Schmelzpunkt 143 bis 144°; es hatte also keine Umlagerung, wohl aber eine geringe Zersetzung erfahren.

In gleicher Weise und ebenfalls 250 Stunden lang wurde eine Lösung von 3 g desselben Bromides in 20 ccm Eisessig, worin dasselbe dauernd gelöst blieb, den Strahlen der Uviollampe ausgesetzt. Auch diese Lösung nahm eine schwach bräunliche aber etwas hellere Farbe als die Benzollösung an. Durch Verdünnen mit viel Wasser unter Reiben mit dem Glasstabe wurde das Bromid kristallinisch ausgeschieden. Es war schwach gefärbt und zeigte den Schmelzpunkt 139—141°. Aus möglichst wenig Alkohol umkristallisiert schmolz es bei 145°. Durch Einengen der Mutterlauge wurde noch eine geringe Menge von Bromid erhalten, das den Schmelzpunkt 142–143° besass. Es war also auch dieser Umlagerungsversuch vergeblich gewesen.

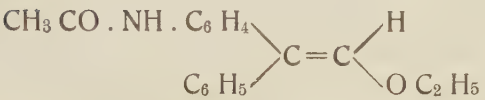
Einwirkung von geringen Mengen Brom im Sonnenlicht auf eine Lösung des Bromids rief ebenfalls keine Veränderung hervor.

Bei den Belichtungsversuchen an der Uviollampe wurde die Lösung der zu belichtenden Stoffe unter Kohlensäureatmosphäre eingeschmolzen, weil sich bei Vorversuchen gezeigt hatte, dass die Stoffe an der Uviollampe eine Zersetzung erfuhren, als deren Ursache

zunächst Oxydation angesehen wurde. Es stellte sich aber heraus, dass auch bei völligem Sauerstoffabschluss Zersetzung stattfand. Dennoch wurde — um in jedem Falle eine Oxydation auszuschliessen — auch bei den späteren Versuchen der Sauerstoffabschluss beibehalten.

trans-Acetyl-o-aminodiphenylvinyläthyläther.

$C_{18}H_{19}NO_2 = 281{,}18.$



trans - Acetyl - o - aminodiphenylmonobromäthylen wurde mit Alkohol, in welchem auf 1 Molekül Bromid 4 Atome Natrium gelöst waren, zwei Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Das beim Verdünnen der erkalteten Lösung mit Wasser ausfallende Produkt wurde mehrmals aus Alkohol umkristallisiert und so in Form kleiner, farbloser Blättchen vom Schmelzpunkt 137° erhalten. Die Substanz war halogenfrei, in Alkohol, Äther und Benzol leicht, in Ligroin und Schwefelkohlenstoff ziemlich schwer, auch in heissem Wasser etwas löslich. In verdünnter Salz- und Schwefelsäure löst sie sich leicht.

0,1395 g lieferten bei der Verbrennung 0,3924 g CO_2 und 0,0889 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{19}NO_2$:
C = 76,72%	76,82%
H = 7,13%	6,81%.

Bei der Behandlung des Bromids mit Natriumäthylat hatte sich also nicht Phenylindol gebildet, wie bei der cis-Stellung des Broms zu erwarten gewesen

wäre, sondern es war das Brom lediglich gegen die OC_2H_5 = Gruppe ausgetauscht worden; auffallenderweise wurde die Acetylgruppe nicht abgespalten.

Übergiesst man den Vinyläther mit rauchender Salzsäure, so tritt zunächst Lösung und nach einigen Minuten Kristallausscheidung ein: es entsteht Phenylindol, wie man durch die Fichtenspanreaktion (siehe unten) leicht feststellen kann. 30 bis 40prozentige Schwefelsäure hat dieselbe Wirkung; sie ist vorzuziehen, da bei Anwendung von Salzsäure das Produkt etwas Halogen enthält.

2 g Acetyl-o-aminodiphenylvinyläthyläther wurden mit 20 ccm 35prozentiger Schwefelsäure eine halbe Stunde lang im Wasserbade erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde das Produkt abfiltriert und zunächst aus Alkohol, dann aus Ligroin umkristallisiert. Die so erhaltenen schönen, farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 86—87° waren

Pr-3-Phenylindol,

welches E. Fischer und Schmidt[1] als weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 88—89° beschreiben. „Imprägniert man einen Fichtenspan mit der alkoholischen Lösung des Indols und befeuchtet ihn dann mit kalter konzentrierter Salzsäure, so färbt er sich erst gelb und nach einiger Zeit blauviolett.“ [1]

Zur sicheren Charakterisierung wurde daraus noch das ebenfalls bekannte

Pr-3-Phenylindolpikrat

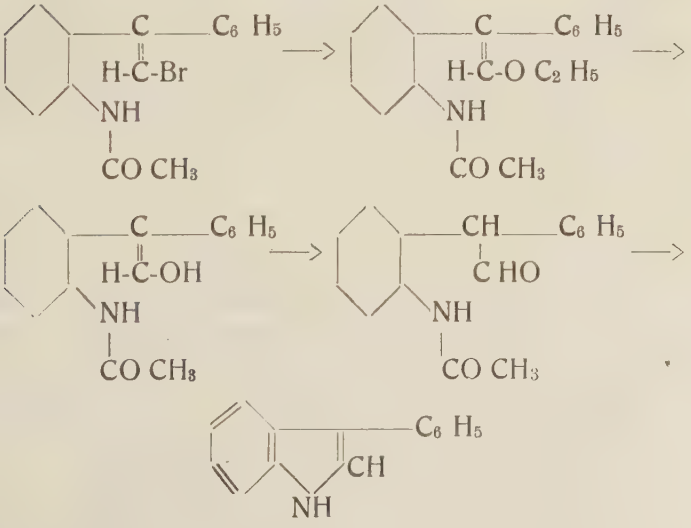
dargestellt. Gleiche Mengen Phenylindol und Pikrinsäure wurden in wenig Benzol gelöst und die Lösung

1) Ber. 21, 1811 (1888).

mit Ligroin gefällt. Das ausgeschiedene Pikrat wurde aus heissem Benzol unter Zusatz von wenig Ligroin umkristallisiert und als feine Nädelchen von dunkelbrauner Farbe und vom Schmelzpunkt 106° erhalten. Nach E. Fischer und Schmidt[1] hat es den Schmelzp. 107°, nach W. H. Ince[2] den Schmelzp. 105°.

Der Vinyläther leitet sich von der Enolform des o-Aminodiphenylacetaldehyds ab. Die Bildung des Phenylindols erklärt sich dadurch, dass bei der Verseifung derartiger Äther sich Aldehyde bilden, dass also die Doppelbindung aufgehoben wird und das endständige Kohlenstoffatom freie Beweglichkeit erhält. Es liegt somit die Möglichkeit zum Ringschluss vor, der auch — unter gleichzeitiger Abspaltung der Acetylgruppe — sofort erfolgt.

Der Reaktionsverlauf ist also vermutlich folgender:



1) Ber. 21, 1811 (1888).
2) Ann. 253, 35 (1889).

trans-o-Aminodiphenylmonobromäthylen.

$C_{14} H_{12} N Br = 274{,}09.$

$$\begin{matrix} NH_2 . C_6 H_4 \\ C_6 H_5 \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} H \\ Br \end{matrix}$$

Acetyl-o-aminodiphenylmonobromäthylen wurde am Rückflusskühler eine Stunde lang mit etwa der zwanzigfachen Menge rauchender Salzsäure zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, filtriert und mit Ammoniak übersättigt. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus heissem Alkohol erzielte ich farblose Kriställchen vom Schmelzpunkt 87—88°. In Alkohol besonders in der Wärme, auch in Äther und Benzol leicht, schwer in Ligroin löslich.

Zum Nachweise, dass bei der Abspaltung der Acetylgruppe eine Umlagerung nicht erfolgt war, wurde eine Probe des entacetylierten Produktes wieder mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Die erhaltene Verbindung zeigte ohne Umkristallisation den Schmelzpunkt 144 bis 144,5°. Eine Umlagerung hatte somit nicht stattgefunden.

o - Aminodiphenylmonobromäthylen wurde eine halbe Stunde mit wässeriger Natronlauge zum Sieden erhitzt; hierbei fand keine Halogenabspaltung statt. Bei längerem Erhitzen mit alkoholischem Kali wurde dagegen Halogen abgespalten, doch konnte Phenylindol nicht nachgewiesen werden. o-Amino-ω-Chlorstyrol liefert mit Natriumalkoholat leicht Indol. Die Schlussfolgerung, dass in dem o-Aminodiphenylmonobromäthylen das Bromatom die trans-Stellung zur Aminogruppe einnimmt, besitzt somit eine gewisse

Wahrscheinlichkeit, aber keine Sicherheit, da kein anderes o-Aminodiphenylmonobromäthylen gefunden wurde, welches bei gleicher Behandlung Phenylindol liefert.

0,2017 g lieferten nach Carius 0,1397 g AgBr.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{12}NBr$:
Br = 29,47%	29,17%.

trans-o-Aminodiphenylmonobromäthylenplatinchlorid.

$(C_{14}H_{12}NBr.HCl)_2PtCl_4 = 957,7.$

Die salzsaure Lösung des o-Aminodiphenylmonobromäthylens wurde mit Platinchloridchlorwasserstoff gefällt und der Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet.

Hellgelbbraunes Pulver, welches bei etwa 200° missfarbig wird und unter Zersetzung bei 209° schmilzt.

0,2715 g hinterliessen beim Glühen 0,0543 g Platin.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{14}H_{12}NBr.HCl)_2PtCl_4$:
Pt = 20,00%	20,34%.

Belichtung des o-Aminodiphenylmonobromäthylens.

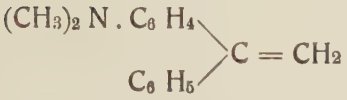
Eine Lösung von 2 g des Bromids in 15 ccm Benzol wurde unter Kohlensäureatmosphäre in dünnwandiges Uviolglasrohr eingeschmolzen und an der Uviollampe 250 Stunden belichtet. Schon nach einem Tage war die Flüssigkeit hellbraun, am Ende der Belichtungszeit war sie dunkelbraun gefärbt. Ich liess die Flüssigkeit freiwillig verdunsten und erhielt als Rück-

stand eine schmierige Masse mit vereinzelten Kristallen. Nach mit kleinen Mengen angestellten Vorversuchen wurde der Rückstand in heisser, rauchender Salzsäure gelöst, die Lösung vom Unlöslichen abgegossen und nach dem Abkühlen mit der drei- bis vierfachen Menge Wasser verdünnt, wodurch eine weisse, flockige Fällung hervorgerufen wurde. Abgesaugt und ausgewaschen, erwies sich diese in einer Menge von 0,4 g erhaltene Substanz als in Wasser, 10prozentiger Salzsäure und Natronlauge auch in der Wärme unlöslich, leicht löslich in Benzol, Äther und Alkohol, schwer löslich in Ligroin. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol waren es schwach gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 186 bis 187°, die stickstoffhaltig aber halogenfrei waren. Die Natur dieses unter dem Einflusse des Lichtes entstandenen Stoffes wurde nicht aufgeklärt. Das verdünnt salzsaure Filtrat wurde mit Tierkohle gekocht und mit Ammoniak übersättigt. Ich erhielt so in einer Menge von 0,5 g ein kristallinisches Produkt vom Schmelzpunkt 77—82°, welches unverändertes Bromid war. Ich löste in Ligroin, filtrierte von den darin unlöslichen Verunreinigungen ab und kristallisierte fraktioniert. Die beiden ersten Fraktionen schmolzen bei 87° und 86°, die dritte und letzte, deren Menge nur noch sehr gering war, schmolz nach dem Abpressen einer geringen Menge anhaftenden Öles bei 85—86°. Es machte sich kein Anzeichen einer Umlagerung in ein Stereomeres bemerkbar.

Bei einem zweiten gleichen Versuche war das Ergebnis dasselbe.

o-Dimethylaminodiphenyläthylen.

$C_{16}H_{17}N = 223{,}17.$



5,4 g Magnesium und 30 g Jodmethyl wurden unter Ätherzusatz in Reaktion gebracht und nach Beendigung derselben 20 g o-Dimethylaminobenzophenon, in 200 ccm Äther gelöst, hinzugegeben. Es trat zunächst Rotfärbung und nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade Ausscheidung fast farbloser Kriställchen ein. Der Reaktionsverlauf und die weitere Verarbeitung waren dieselben wie bei dem nichtmethylierten Produkt. Es wurde ein auch in Kältemischung nicht erstarrendes Öl — vermutlich das o-Dimethylaminodiphenylmethylkarbinol — erhalten, welches — da auf die Reingewinnung kein Wert gelegt wurde — zwecks Wasserabspaltung eine Stunde lang mit etwa 35prozentiger Schwefelsäure am Rückflusskühler gekocht wurde.

Das durch Neutralisieren und Ausäthern erhaltene Äthylen ging bei der Vakuumdestillation als hellgelbes Öl über. Es siedet bei 34 mm Druck und 191°. In Mineralsäuren löst es sich farblos.

0,1833 g lieferten bei der Verbrennung 0,5775 g CO_2 und 0,1250 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{17}N$:
C = 85,93%	86,03%
H = 7,63%	7,68%.

o-Dimethylaminodiphenyläthylenplatinchlorid.

$(C_{16} H_{17} N . H Cl)_2 Pt Cl_4 = 855,9.$

Die salzsaure Lösung des Äthylens gab beim Versetzen mit Platinchloridchlorwasserstoff einen Niederschlag, der abfiltriert und getrocknet wurde. Hellbraunes Pulver, welches in Alkohol schwer löslich ist und bei 165° unter Zersetzung schmilzt.

0,1211 g hinterliessen beim Glühen 0,0271 g Platin.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{16} H_{17} N . H Cl)_2 Pt Cl_4$:
Pt = 22,38%	22,76%.

o-Dimethylaminodiphenyläthylengoldchlorid.

$C_{16} H_{17} N . H Cl . Au Cl_3 = 563,2.$

Beim Versetzen einer salzsauren Lösung des Äthylens mit Goldchloridchlorwasserstofflösung zunächst ölig ausfallend, aber beim Reiben kristallinisch werdend. Grünlichbraunes, kristallinisches Pulver, bei 115—116° unter Zersetzung schmelzend.

0,1361 g hinterliessen beim Glühen 0,0476 g Gold.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16} H_{17} N . H Cl . Au Cl_3$:
Au = 34,97%	35,01%.

Bromierung des o-Dimethylaminodiphenyläthylens.

Es wurden Bromierungsversuche mit der berechneten Menge Brom in Schwefelkohlenstofflösung teils bei gewöhnlicher Temperatur, teils in Kältemischung vorgenommen, doch wurde das gesuchte o-Dimethylaminodiphenylmonobromäthylen nicht erhalten. Äusserlich war

der Reaktionsverlauf derselbe wie bei der acetylierten Verbindung, nur war hier das sich bildende, in Schwefelkohlenstoff unlösliche Produkt dickölig. Bromwasserstoffabspaltung war nicht sichtbar, da die freiwerdende Säure sich sofort an die Base anlagerte. Beim Zusammenbringen des durch freiwillige Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs erhaltenen Öles mit Wasser war der Dissociationsvorgang deutlich wahrnehmbar. Aus dem Produkte der Bromierung bei gewöhnlicher Temperatur konnte das unten beschriebene, im Kern bromierte Äthylen in geringer Menge gewonnen werden. Im übrigen entstanden dickölige Produkte, die bei der fraktionierten Destillation zunächst unverändertes Äthylen und dann unter stetigem Steigen des Siedepunktes Fraktionen mit steigendem Bromgehalt ergaben. Die Bromierung hatte offenbar einen unerwünschten Verlauf genommen. Da die gesuchten Bromide zudem wahrscheinlich flüssig waren und eine Untersuchung auf räumliche Lagerung somit mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft gewesen wäre, wurde von weiterer Untersuchung Abstand genommen.

o-Dimethylamino-brom-diphenyläthylen.

$$C_{16}\,H_{16}\,N\,Br = 302{,}12.$$

$$(CH_3)_2\,N\,.\,C_6\,H_3\,Br \\ C_6\,H_5 > C = CH_2$$

Diese bei der Bromierung des o-Dimethylaminodiphenyläthylens erhaltene Substanz bildet, aus heissem Alkohol kristallisiert, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 108–110°. In Alkohol in der Kälte schwer

löslich. In verdünnter Salz- und Schwefelsäure in der Kälte nur wenig, leichter in der Hitze löslich.

Mit Natriumäthylat eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht, spaltet es kein Halogen ab; aus diesem Verhalten wurde auf die angegebene Konstitution geschlossen. In schwefelsaurer Lösung entfärbt die Verbindung Kaliumpermanganat sofort. Sie bildet ein schwer lösliches Platinchloriddoppelsalz, welches ein hellorangegefärbtes Pulver darstellt, das sich bei 156 bis 157° unter Sintern zersetzt.

0,1093 g gaben nach Carius 0,0675 g AgBr.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{16}NBr$:
Br = 26,28%	26,47%.

Benzoyl-o-aminodiphenyläthylen.

$C_{21}H_{17}NO = 299{,}17.$

$$C_6H_5 . CO . NH . C_6H_4 > C = CH_2$$
$$C_6H_5$$

10 g o-Aminodiphenyläthylen wurden mit 12 g Benzoylchlorid übergossen. Es trat starke Erwärmung, für einen Augenblick klare Lösung und dann sofort Kristallisation ein. Unter Zusatz von verdünnter Natronlauge wurde die Mischung bis zum Verschwinden des Benzoylchloridgeruches auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die Benzoylverbindung abfiltriert und mehrmals aus heissem Alkohol umkristallisiert. Farblose Kristallnädelchen vom Schmelzpunkt 88—89°. In Alkohol, Äther und Chloroform leicht, in Benzol sehr leicht, in Ligroin dagegen sehr schwer löslich.

0,2325 g ergaben nach Dumas 9,75 ccm Stickstoff bei 15° und 751 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{17}NO$:
N = 4,81%	4,69%.

Dieselbe Verbindung wurde erhalten, als versucht wurde, in ähnlicher Weise die Benzoylverbindung des o-Aminodiphenylmethylkarbinols herzustellen. Der Überschuss an Benzoylchlorid wirkte also wasserentziehend. Das so gewonnene Produkt schmolz bei 88° und zeigte folgenden Analysenwert:

0,2904 g lieferten nach Dumas 11,8 ccm Stickstoff bei 14° und 752 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{17}NO$:
N = 4,78%	4,69%.

Auch die Mischschmelzprobe ergab die Gleichheit.

Bromierung von Benzoyl-o-aminodiphenyläthylen.

Die Bromierung wurde bei einigen Versuchen in Schwefelkohlenstofflösung und zwar teils bei gewöhnlicher Temperatur, teils in Eiskochsalzgemisch vorgenommen; das Produkt wurde durch freiwilliges Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs gewonnen.

Ferner wurde in Eisessiglösung unter Natriumacetatzusatz mit einer Lösung der berechneten Menge Brom in Eisessig bromiert und das Produkt durch Wasserzusatz abgeschieden. Der äussere Verlauf der Bromierungen war derselbe wie bei der entsprechenden Acetylverbindung, doch wollte es zunächst nicht gelingen, das Benzoyl-o-aminodiphenylmonobromäthylen kristallisiert zu erhalten. Versuche mit allen in Betracht

kommenden Lösungsmitteln führten erst nach mehreren Wochen zum Ziel, bis schliesslich erkannt wurde, dass die Ursache des Misserfolges in dem Essigsäuregehalte des durch Verdünnen der Eisessiglösung ausgeschiedenen Bromids lag. Erwärmt man es kurze Zeit mit ganz verdünntem Ammoniak, so kristallisiert es aus alkoholischer Lösung sehr leicht.

Bei allen Bromierungsversuchen wurde nur ein Benzoyl - o - aminodiphenylmonobromäthylen vom Schmelzpunkt 105—106° beobachtet.

Benzoyl-o-aminodiphenylmonobromäthylen.
(Schmelzpunkt 105—106°).

$C_{21} H_{16} NO Br = 378{,}12.$

$$C_6 H_5 . CO . NH . C_6 H_4 \diagdown \atop C_6 H_5 \diagup C = CH Br$$

Durch Umkristallisieren der beim Bromieren von Benzoyl-o-aminodiphenyläthylen erhaltenen Verbindung aus Alkohol erhielt ich gut ausgebildete, farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 105—106°. In Alkohol in der Kälte ziemlich schwer, leicht in der Wärme löslich; ziemlich leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin. Mit konzentrierter Schwefelsäure färbt es sich nicht.

Durch mehrstündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure am Rückflusskühler wurde die Benzoylgruppe abgespalten; ich erhielt so dasselbe o-Aminodiphenylmonobromäthylen, welches auf gleiche Weise aus der Acetylverbindung dargestellt war.

0,3369 g lieferten nach Carius 0,1672 g Ag Br.

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{16}NOBr$:
$Br = 21{,}12\%$	$21{,}15\%$.

Wässerige Natronlauge wirkt auch bei längerem Erhitzen auf das Monobromäthylen nicht ein; bei zweistündigem Kochen mit alkoholischer Natronlauge fand dagegen Halogenabspaltung statt; das Produkt gab keine Phenylindolreaktion.

Benzoyl-o-aminodiphenylmonobromäthylen.
(Schmelzpunkt 112—113°).

$$C_{21}H_{16}NOBr = 378{,}12.$$

$$C_6H_5 . CO . NH . C_6H_4 \diagdown \atop C_6H_5 \diagup C = CHBr$$

Um sicher nachzuweisen, dass die bromierte Benzoylverbindung völlig der Acetylverbindung entspräche, wurde o-Aminodiphenylmonobromäthylen mittels Benzoylchlorid wieder benzoyliert. Da beim Wiederacetylieren des durch Behandlung mit rauchender Salzsäure aus der Acetylverbindung erhaltenen Produktes dasselbe Acetyl-o-aminodiphenylmonobromäthylen entstand, von welchem ausgegangen war, so wurde ein gleiches Verhalten bei der Benzoylverbindung vermutet. Das beim Abspalten sowohl der Acetyl- wie der Benzoylgruppe erhaltene o-Aminodiphenylmonobromäthylen war identisch; es lieferte dieselbe Acetylverbindung. Auch beim Benzoylieren sowohl der durch Abspaltung der Acetyl- wie der Benzoylgruppe dargestellten Verbindung entstanden gleiche Produkte, aber diese waren verschieden von der Benzoylverbindung, die durch Bromieren von Benzoyl-o-aminodiphenyläthylen er-

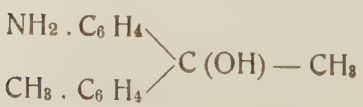
halten war. Während diese den Schmelzpunkt 105 bis 106° zeigt, schmilzt die durch Benzoylieren von o-Aminodiphenylmonobromäthylen erhaltene Verbindung bei 112—113°. Die Mischung beider schmilzt bei 90 bis 95°, so dass Identität ausgeschlossen ist. Löslichkeit und Verhalten der beiden gleich zusammengesetzten Verbindungen zeigten keine nennenswerten Unterschiede; physikalische Isomerie lag nicht vor, denn aus den Lösungen konnte immer nur dieselbe Verbindung wieder erhalten werden. Andererseits ist auch nicht mit Sicherheit zu behaupten, dass es sich um stereoisomere Äthylenderivate handelt, denn auf keine Weise, weder durch Behandeln mit Salzsäure, noch durch Brom im Sonnenlicht, noch auch durch 200stündiges Belichten an der Uviollampe konnte eine Überführung der einen in die andere Verbindung bewirkt werden. Beim Entbenzoylieren gaben beide dasselbe o-Aminodiphenylmonobromäthylen und Benzoesäure. Es ist somit unaufgeklärt, worauf die Verschiedenheit der beiden Benzoyl-o-aminodiphenylmonobromäthylene beruht.

0,1974 g des Bromids vom Schmelzpunkt 112 bis 113° lieferten nach Carius 0,0984 g Ag Br.

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{16}NOBr$:
Br = 21,21 %	21,15 %.

o-Aminodiphenyl-p-tolylmethylkarbinol.

$C_{15}H_{17}NO = 227{,}17.$



Das zur Darstellung dieser Verbindung erforderliche o-Aminophenyl-p-tolylketon wurde nach dem von Ullmann und Bleier[1] angegebenen Verfahren gewonnen.

11 g (4,5 Mol.) Magnesium, 60 g (4 Mol.) Jodmethyl und 21 g (1 Mol.) o-Aminophenyltolylketon wurden nach Grignard in der beim o-Aminodiphenylmethylkarbinol beschriebenen Weise verarbeitet. Bei der Zugabe des Ketons zur Magnesiummethyljodidlösung trat auch hier Dunkelrotfärbung ein, die beim Erwärmen verschwand, während sich ein kristallinischer Niederschlag abschied. Der Ätherverdunstungsrückstand erstarrte bald zu einer Kristallmasse.

Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol wurde daraus das reine Karbinol in farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt 92—93° erhalten. Es ist in verdünnten Mineralsäuren löslich. Die schwefelsaure Lösung entfärbt Kaliumpermanganat unter Eintritt gelber Färbung. Auch beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure tritt Gelbfärbung ein, die aber beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwindet. In Alkohol, Äther, Aceton und Benzol ist es ziemlich leicht, in Ligroin schwerer löslich.

0,2311 g ergaben nach Dumas 12,4 ccm Stickstoff bei 18° und 758 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{17}NO$:
$N = 6{,}28\%$	$6{,}18\%$.

o-Aminophenyl-p-tolyläthylen.

$C_{15}H_{15}N = 209{,}15.$

$$\begin{matrix} NH_2 . C_6H_4 \\ CH_3 . C_6H_4 \end{matrix} > C = CH_2$$

1) Ber. 35, 4277 (1902).

Das rohe o-Aminophenyltolylmethylkarbinol wurde eine Stunde lang mit 35 prozentiger Schwefelsäure am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Verdünnen mit etwas Wasser schied sich beim Reiben mit dem Glasstab das schwer lösliche Sulfat des Äthylens kristallinisch aus; es wurde abgesaugt und mit Ammoniak zersetzt. Die ölig abgeschiedene Base wurde ausgeäthert und durch Verdunsten des Äthers als hellbraunes Öl erhalten, das trotz aller Bemühungen nicht in kristallisierten Zustand zu bringen war. Ich unterwarf es daher der fraktionierten Destillation, wobei es bis auf einen geringen Rückstand bei 50 mm Druck und 224—226° überging. Hellgelbes Öl, in verdünnten Säuren und organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Auch das salzsaure Salz des Äthylens ist schwer löslich.

0,3003 g ergaben nach Dumas 17,0 ccm Stickstoff bei 21° und 768 mm Druck.

Gefunden: N = 6,64%

Berechnet für $C_{15}H_{15}N$: 6,71%.

o-Aminophenyl-p-tolyläthylensulfat.

$(C_{15}H_{15}N)_2H_2SO_4 = 516,38$.

Ein Teil des aus der schwefelsauren Lösung des Äthylens auskristallisierten Sulfates wurde nochmals aus sehr verdünnter Schwefelsäure umkristallisiert. Da es hierbei eine schwach rötliche Farbe behielt, wurde es in Chloroform gelöst und aus dieser Lösung durch vorsichtigen Ätherzusatz abgeschieden Sehr feine, farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 141—142°. Mit

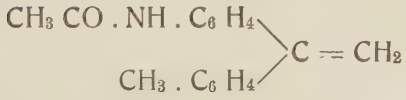
Wasser dissociiert das Sulfat. In Alkohol, Methylalkohol, Aceton und Chloroform leicht löslich, in Äther, Ligroin und Benzol sehr schwer oder unlöslich.

0,2637 g lieferten, in salzsaurer verdünntalkoholischer Lösung mit Baryumchlorid gefällt, 0,1214 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{15}H_{15}N)_2H_2SO_4$:
$SO_4 = 18{,}94\,\%$	$18{,}60\,\%$.

Acetyl-o-aminophenyl-p-tolyläthylen.

$$C_{17}H_{17}NO = 251{,}17.$$



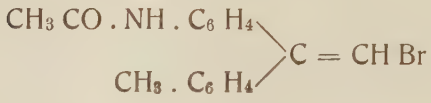
Das Äthylen wurde mit Essigsäureanhydrid übergossen, wobei die Verbindung unter starker Selbsterwärmung eintrat. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wurde durch Erhitzen mit Wasser zerstört. Die Acetylverbindung, die zunächst nur schwierig kristallisiert zu erhalten war, bildet, aus warmem Ligroin umkristallisiert, farblose Kriställchen, die in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform sehr leicht, in Ligroin schwerer löslich sind. Schmelzpunkt 61—62°.

0,3389 g lieferten nach Dumas 17,0 ccm Stickstoff bei 22° und 770 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{17}NO$:
$N = 5{,}88\,\%$	$5{,}59\,\%$.

Acetyl-o-aminophenyl-p-tolylmonobromäthylen.

$C_{17}H_{16}NOBr = 330{,}12.$

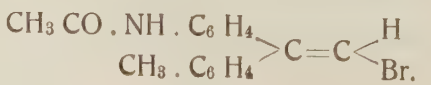


Eine Lösung des Acetyl-o-aminophenyltolyläthylens in Eisessig wurde mit einer Lösung der berechneten Menge Brom im gleichen Lösungsmittel versetzt, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und Natriumacetat zugegeben. Die farblose, zunächst schmierige Ausscheidung wurde beim Reiben allmählich kristallinisch. Das Rohprodukt hatte den Schmelzpunkt 120—123°.

Ferner wurde eine Bromierung in Schwefelkohlenstofflösung unter Eiskühlung vorgenommen; der Reaktionsverlauf war derselbe wie bei der Bromierung der entsprechenden Diphenylverbindung. Das Produkt war das gleiche wie bei der Bromierung in Eisessiglösung; es schmolz allerdings 3 bis 4° tiefer, was auf die durch die entstehende Ausscheidung bedingte, ungleichmässigere Bromierung zurückzuführen ist.

Rein schmilzt das Bromid bei 126°, bildet farblose Kristalle und ist in Alkohol, Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht, in Ligroin schwer löslich.

Die Bildung eines Stereomeren wurde auch hier nicht beobachtet. Vermutlich kommt dem beschriebenen Bromid — in Analogie mit dem entsprechenden Diphenyläthylenderivat — folgende Konfiguration zu:



0,2375 g lieferten nach Carius 0,1370 g Ag Br.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{16}NOBr$:
Br = 24,55%	24,22%.

o-Aminodiphenyläthylkarbinol.

$C_{15}H_{17}NO = 227,17.$

$$NH_2 . C_6H_4 \\ C_6H_5 > C(OH) - C_2H_5$$

Die Darstellung erfolgte nach Grignard entsprechend der Synthese von o-Aminodiphenylmethylkarbinol aus 20 g o-Aminobenzophenon, 60 g Äthyljodid, 10 g Magnesium und der zur Lösung notwendigen Menge Äther. Das nach dem Zersetzen und Verdunsten des Äthers erhaltene Produkt kristallisierte sogleich. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhielt ich feine, weisse Kristallblättchen vom Schmelzpunkt 101—102°. In kaltem Alkohol ziemlich schwer, in heissem Alkohol leicht löslich; in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht, in Ligroin sehr schwer löslich.

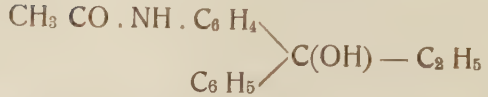
Die schwefelsaure Lösung entfärbt Kaliumpermanganat, indem sie sich selbst braun färbt; eine Lösung der Substanz in Schwefelkohlenstoff entfärbt Brom. Beide Reaktionen finden nach dem Acetylieren der Aminogruppe nicht mehr statt, ein Beweis, dass sie durch die Aminogruppe und nicht durch eine Doppelbindung verursacht sind.

0,1469 g ergaben bei der Verbrennung 0,4270 g CO_2 und 0,0961 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{17}NO$:
C = 79,28%	79,24%
H = 7,32%	7,54%.

Acetyl-o-aminodiphenyläthylkarbinol.

$C_{17}H_{19}NO_2 = 269,18.$



o-Aminodiphenyläthylkarbinol wurde einen Augenblick mit Essigsäureanhydrid erwärmt. Dann setzte ich Wasser hinzu, erhitzte eine halbe Stunde auf dem Dampfbade, filtrierte das Produkt nach dem Erkalten ab und kristallisierte es aus Alkohol um. Die Analyse ergab, dass im Gegensatz zum o-Aminodiphenylmethylkarbinol nur eine Gruppe acetyliert worden war, und zwar, wie die Unlöslichkeit in verdünnten Säuren bewies, die Aminogruppe.

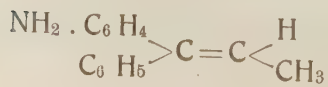
Farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 156—157°. In Alkohol, Äther und Benzol leicht, in Ligroin sehr schwer löslich.

0,1348 g lieferten bei der Verbrennung 0,3757 g CO_2 und 0,0850 g H_2O.

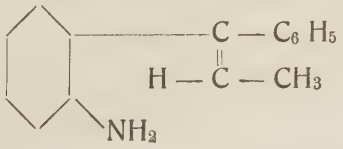
Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{19}NO_2$:
C = 76,01%	75,78%
H = 7,05%	7,11%.

trans-o-Aminodiphenylpropylen.

$C_{15}H_{15}N = 209,15.$



Reines o-Aminodiphenyläthylkarbinol wurde eine Stunde lang am Rückflusskühler mit 30prozentiger Schwefelsäure zum Sieden erhitzt. Durch Neutralisieren mit Ammoniak, Abkühlen und Reiben mit dem Glasstabe entstand eine allmählich fest werdende Ausscheidung, welche bei 35—40° zu schmelzen begann und einige Grade höher völlig geschmolzen war. Nach dem Abfiltrieren wurde sie mehrmals aus Ligroin umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 50–52°, in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Methylalkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin sehr leicht löslich. Die Kristallisation gestaltete sich schwierig, da das Propylen in allen organischen Lösungsmitteln sich sehr leicht löst und Neigung besitzt, ölig zu bleiben. Wie sich aber bei mehrfachen Versuchen zeigte, erstarren auch die öligen Anteile schliesslich, so dass behauptet werden kann, dass bei der Wasserabspaltung aus dem o-Aminodiphenyläthylkarbinol die Bildung nur eines Isomeren stattfindet. Aus dem leichten Übergang des Propylens vom Schmelzpunkt 50—52° in 3-Methyl-4-Phenylcinnolin (siehe dieses) ergibt sich mit Wahrscheinlichkeit, wenn auch nicht mit voller Sicherheit, dass der Methylgruppe des o-Aminodiphenylpropylens die von der Aminogruppe abgewandte Stellung zukommt.



0,3016 g ergaben nach Dumas 17,7 ccm Stick- bei 16° und 751 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{15}N$:
N = 6,85 %	6,71 %.

trans-o-Aminodiphenylpropylenhydrochlorid.

$C_{15}H_{15}N \cdot HCl = 245{,}61$.

Die Lösung der Base in verdünnter Salzsäure gab beim Erkalten einen fein kristallinischen Niederschlag, der nochmals aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert wurde. Das salzsaure Salz wurde an der Luft getrocknet. Feine, weisse Kristallblättchen, in verdünnter Salzsäure sehr schwer, in Alkohol sehr leicht, in Äther nicht löslich. Schmelzpunkt 205—208°.

0,1892 g ergaben nach Carius 0,1086 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{15}N \cdot HCl$:
Cl = 14,16 %	14,44 %.

trans-o-Aminodiphenylpropylenplatinchlorid.

$(C_{15}H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4 = 827{,}8$.

Die beim Versetzen der salzsauren Lösung des Propylens mit Platinchloridchlorwasserstofflösung entstehende, kristallinische Ausscheidung wurde abgesaugt, etwas gewaschen und getrocknet. Gelbliches, kristallinisches Pulver, welches über 150° missfarbig wird und etwa bei 191° unter Zersetzung schmilzt.

0,1040 g hinterliessen beim Glühen 0,0241 g Platin.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{15}H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$:
Pt = 23,17 %	23,53 %.

trans-o-Aminodiphenylpropylengoldchlorid.

$C_{15}H_{15}N.HCl.AuCl_3 = 549{,}2.$

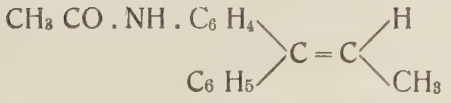
Beim Fällen einer salzsauren Lösung des Propylens mit Goldchloridchlorwasserstoff entsteht zunächst ein öliges Golddoppelsalz, welches beim Reiben fest wird. Durch weiteren Zusatz von salzsaurer Lösung der Base und Goldlösung erzielt man die sofortige Ausscheidung des Goldsalzes in festem Zustande. Das Produkt wurde abgesaugt, mit ganz verdünnter Goldchloridlösung gewaschen und getrocknet. Rotes kristallinisches Pulver, welches beim Erwärmen schon unter 100° missfarbig dunkel wird und unter Zersetzung bei etwa 125° schmilzt. Das Doppelsalz sintert aber schon bei längerem Erhitzen im Dampftrockenschrank zusammen.

0,1068 g hinterliessen beim Glühen 0,0381 g Gold.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{15}N.HCl.AuCl_3$:
Au = 35,67%	35,91%.

trans-Acetyl-o-aminodiphenylpropylen.

$C_{17}H_{17}NO = 251{,}17.$



Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Propylen und Zersetzen des Überschusses des ersteren mit Wasser ebenso wie die früher beschriebenen Acetylverbindungen erhalten. Das Produkt scheidet sich

beim Verdünnen der Lösungen in Alkohol oder Eisessig mit Wasser ölig aus, erstarrt aber beim Reiben allmählich. In Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Methylalkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig sehr leicht löslich.

Fast farbloses Pulver vom Schmelzpunkt 68—71°.

0,1225 g ergaben bei der Verbrennung 0,3641 g CO_2 und 0,0768 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{17}NO$:
C = 81,06%	81,22%
H = 7,01%	6,82%.

Belichtung von o-Aminodiphenylpropylen.

Da bei der Belichtung des o-Aminodiphenylpropylens eine geringe Zersetzung stattfand, welche eine fraktionierte Kristallisation der ohnehin schwer kristallisierenden Substanz unmöglich machte, wurde der Nachweis, ob das Propylen bei der Belichtung eine Umlagerung erfahre oder nicht, mittels der Salze desselben versucht. Das Pikrat ist sehr leicht löslich und schlecht kristallisierend; es war hier daher für diesen Zweck nicht brauchbar. Dagegen erwiesen sich das salzsaure Salz und das Platindoppelsalz als geeignet. Mittels derselben konnte der sichere Nachweis erbracht werden, dass bei der Belichtung eine Umlagerung nicht stattfand.

Eine Probe des Propylens war in Benzollösung unter Sauerstoffabschluss 150 Stunden an der Uviollampe belichtet worden. Nach dem Abdunsten des Benzols löste ich die Base in verdünnter Salzsäure und

liess kristallisieren. Die sich zuerst abscheidenden, durch die Zersetzungsprodukte verunreinigten Kriställchen schmolzen bei 185 °; die folgenden, rein weissen Kristallisationen, deren Menge erheblich grösser war, zeigten bis zuletzt den Schmelzpunkt 205—207 °. Der Schmelzpunkt der ersten Kristallisationen stieg bei nochmaligem Umkristallisieren auf 200 °. Der Schmelzpunkt des reinen salzsauren Salzes aus nicht belichtetem Propylen beträgt 205 - 208 °. Auch das aus dem belichteten Propylen hergestellte Platinsalz zeigte annähernd denselben Zersetzungspunkt wie dasjenige aus nicht belichtetem, nämlich 190 °.

Eine andere Probe des Propylens wurde dann 250 Stunden belichtet. Die erste Kristallisation des salzsauren Salzes hatte den Schmelzpunkt 199 °, die weiteren, die Hauptmenge umfassenden Kristallisationen schmolzen bei 205 °. Das Filtrat der letzten Kristallisation wurde auf Platindoppelsalz verarbeitet. Dasselbe zersetzte sich bei 190—192 °.

o-Dimethylaminodiphenyläthylkarbinol.

$$C_{17}\,H_{21}\,NO = 255{,}20.$$

$$(CH_3)_2\,N\,.\,C_6\,H_4 \diagdown \atop C_6\,H_5 \diagup \!\!> C\,(OH) - C_2\,H_5$$

Die Darstellung erfolgte nach Grignard in der bei der nichtmethylierten Verbindung beschriebenen Weise aus 25 g Äthyljodid, 4,2 g Magnesium, 17,5 g o-Dimethylaminobenzophenon und 150 g Äther.

Es wurde ein Öl erhalten, welches nach mehreren Wochen teilweise erstarrte. Die ausgeschiedenen Kristalle — das Karbinol — wurden durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol rein erhalten. Wie sich durch Prüfung auf Bromentfärbung zeigte, enthielt das Rohprodukt Propylen, während die reinen Kristalle Brom in Schwefelkohlenstofflösung nicht sofort entfärbten. Das Karbinol gab mit Essigsäureanhydrid einen Essigsäureester, der natürlich ebenfalls Brom nicht entfärbte.

Das o-Dimethylaminodiphenyläthylkarbinol bildet farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 69 – 70 °, die in Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Chloroform leicht löslich sind.

0,1639 g ergaben bei der Verbrennung 0,4805 g CO_2 und 0,1232 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{21}NO$:
C = 79,95 %	79,94 %
H = 8,41 „	8,29 „.

o-Dimethylaminodiphenyläthylkarbinolplatinchlorid.

$(C_{17}H_{21}NO \,.\, HCl)_2 PtCl_4 = 919{,}9.$

Die salzsaure Lösung des Karbinols wurde mit Platinchloridchlorwasserstofflösung gefällt und der fein kristallinische Niederschlag abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

Hellfleischfarbenes Pulver, in Alkohol sehr schwer löslich. Bei 207—208 ° schmilzt es unter Zersetzung.

0,1539 g hinterliessen beim Glühen 0,0327 g Platin.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{17}H_{21}NO \cdot HCl)_2 PtCl_4$:
Pt = 21,25 %.	21,18 %.

o-Dimethylaminodiphenyläthylkarbinolgoldchlorid.

$(C_{17}H_{21}NO \cdot HCl) AuCl_3 = 595,2.$

Beim Versetzen einer salzsauren Lösung des Karbinols mit Goldchloridchlorwasserstoff fiel das Doppelsalz zunächst ölig aus. Durch Reiben wurde es fest. Dadurch, dass in die zu fällende salzsaure Lösung des Karbinols eine geringe Menge des bereits erstarrten Golddoppelsalzes gebracht und beim Zusatz der Goldlösung dauernd mit dem Glasstabe gerieben wurde, liess sich das Doppelsalz sogleich fest ausscheiden. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit stark verdünnter Goldlösung gewaschen und getrocknet. Hellzitronengelbes Pulver, in Alkohol leicht löslich. Bei 135° sintert es zusammen; bei weiterem Erhitzen schmilzt und zersetzt es sich allmählich.

Bei einstündigem Erhitzen im Wasserdampftrockenschrank fand keine Veränderung statt.

0,1535 g hinterliessen beim Glühen 0,0496 g Gold.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{21}NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$:
Au = 32,31 %.	33,13 %.

o-Dimethylaminodiphenyläthylkarbinolpikrat.

$C_{17}H_{21}NO \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH = 484{,}34.$

0,26 g des Karbinols und 0,23 g Pikrinsäure wurden unter Erwärmen in Benzol gelöst. Beim Erkalten trat Kristallisation ein; durch Ligroinzusatz wurde die Ausscheidung vervollständigt. Der abgesaugte Kristallbrei wurde aus Benzol umkristallisiert.

Gelbe Kriställchen, in Benzol schwer, etwas leichter in Alkohol, sehr schwer in Ligroin löslich. Schmelzpunkt 145—146,5 °.

0,1730 g ergaben nach Dumas 17,0 ccm Stickstoff bei 14 ° und 751 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{23}H_{24}N_4O_8$:
N = 11,55 %.	11,60 %.

α-o-Dimethylaminodiphenylpropylen.

$C_{17}H_{19}N = 237{,}18.$

$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \diagdown \atop C_6H_5 \diagup C = CH - CH_3.$$

Die Hauptmenge des rohen o-Dimethylaminodiphenyläthylkarbinols wurde mit 35prozentiger Schwefelsäure ein Stunde am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Durch Übersättigen mit Ammoniak, Ausäthern und Eindampfen erhielt ich ein hellbraunes Öl, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Es wurde der Vakuumdestillation unterworfen, wobei es bei 43 mm Druck und 200—201° als hellgelbes Öl überging.

0,2521 g ergaben nach Dumas 12,8 ccm Stickstoff bei 752 mm Druck und 14° C.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{19}N$:
N = 5,98 %.	5,92 %.

Die ölige Beschaffenheit des o-Dimethylaminodiphenylpropylens gestattete eine direkte Untersuchung, ob eine einheitliche Verbindung oder eine Mischung zweier Stereomerer vorliege, nicht. Um eine solche Untersuchung zu ermöglichen, wurde die Überführung in das pikrinsaure Salz vorgenommen. Es wurde aus dem Propylen, welches der Belichtung nicht unterworfen war, nur ein Pikrat erhalten.

α-o-Dimethylaminodiphenylpropylenpikrat.

$C_{17}H_{19}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ = 466,22.

Äquivalente Mengen von Propylen und Pikrinsäure wurden durch Erwärmen in wenig Benzol gelöst. Beim Abkühlen schied sich die grösste Menge des Pikrates in Form von Kristallen vom Schmelzpunkt 182° aus. Die Benzolmutterlauge wurde mit Ligroin gefällt und die schmierige Fällung, deren Menge wesentlich geringer war als die der ersten kristallinischen Ausscheidung, durch Verreiben mit etwas Alkohol ebenfalls in kristallinischen Zustand übergeführt; dieses Produkt hatte den Schmelzpunkt 176°. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurde das Pikrat rein in Form gelber Kristalle vom Schmelzpunkt 182—183° erhalten. Aus diesem Verhalten ging hervor, dass das Propylen entweder völlig oder doch ganz überwiegend einheitlich war.

Mehrfach wiederholte Versuche ergaben kein Pikrat von niedrigem Schmelzpunkt. Auch aus dem rohen, noch nicht fraktionierten Propylen wurde dasselbe Pikrat, wenn auch unreiner, gewonnen, ohne dass sich ein Anzeichen für das Vorhandensein eines zweiten Isomeren bemerkbar machte.

Das Pikrat des α-Propylens ist in Alkohol und Benzol in der Kälte schwer, leichter in der Wärme löslich. In Äther löst es sich schwer, in Ligroin ist es fast unlöslich.

0,2210 g lieferten nach Dumas 22,65 ccm Stickstoff bei 13° und 757 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{28} H_{22} N_4 O_7$:
N = 12,18 %.	12,05 %.

α-o-Dimethylaminodiphenylpropylenplatinchlorid.

$(C_{17} H_{19} N . H Cl)_2 Pt Cl_4 . H_2 O = 901,9.$

Durch Fällen der salzsauren Lösung des Propylens mit Platinchloridchlorwasserstofflösung, Absaugen, Waschen und Trocknen des Niederschlages im Vakuumexsikkator erhalten.

Hellgelbrotes Pulver, beim Erwärmen sich rot färbend und zusammensinternd. Bei 100° ist es durchscheinend, aber nicht flüssig; bei 140° zersetzt es sich, doch bleibt dabei die rote Farbe zunächst noch bestehen und geht erst bei höherer Temperatur in Braunschwarz über.

Bei einstündigem Erwärmen auf etwa 80° trat ein Gewichtsverlust von 1,30 % ein; dann erfolgte allmähliche Sinterung, sodass eine genaue Wasserbestimmung

nicht möglich war. Für $(C_{17} H_{19} N . H Cl)_2 Pt Cl_4 . H_2 O$ berechnet sich der Wassergehalt zu 2,00 %.

0,1433 g hinterliessen beim Glühen 0,0310 g Platin.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{17} H_{19} N . H Cl)_2 Pt Cl_4 . H_2 O$:
Pt = 21,63 %.	21,60 %.

Das entsprechende Goldchloriddoppelsalz fiel als rote, halbfeste Masse aus, die nicht kristallisiert erhalten werden konnte.

Umlagerung des α-o-Dimethylaminodiphenylpropylens.

Bei einem mit einer geringeren Menge des Propylens angestellten Belichtungsversuche wurde, als das Pikrat des belichteten Propylens hergestellt wurde, ein tieferer Schmelzpunkt desselben beobachtet. Ich verfuhr darauf in folgender Weise:

2,95 g der destillierten Base wurden, in 15 ccm Benzol gelöst und unter Kohlensäureatmosphäre im Uviolglas eingeschmolzen, 250 Stunden an der Uviollampe belichtet. Hierbei trat keine wahrnehmbare Veränderung ein. Der gesamte Rohrinhalt wurde dann mit einer Lösung von 2,85 g Pikrinsäure in wenig Benzol gemischt und die Lösung der Kristallisation überlassen. Die erste Fraktion, deren Menge etwa 2,5 g betrug, zeigte den Schmelzpunkt 178—179 °. Die übrige Menge des Pikrates, durch Ligroinzusatz aus der Benzollösung schmierig ausgeschieden, wurde durch Umkristallisieren aus wenig Alkohol kristallinisch mit unscharfem Schmelzpunkte von 140—150 ° gewonnen.

Durch mehrmaliges fraktioniertes Kristallisieren wurde das darin noch vorhandene hochschmelzende Pikrat entfernt und ein gutkristallisierendes Produkt vom Schmelzpunkt 138—140° erzielt. Es war das

β-o-Dimethylaminodiphenylpropylenpikrat.

$C_{17}H_{19}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH = 466{,}33.$

Goldgelbe Kriställchen, etwas leichter löslich als das hochschmelzende Pikrat.

0,1471 g lieferten nach Dumas 15,4 ccm Stickstoff bei 22° und 770 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{23}H_{22}N_4O_7$:
N = 12,27 %	12,05 %.

β-o-Dimethylaminodiphenylpropylenplatinchlorid.

$(C_{17}H_{19}N \cdot HCl)_2PtCl_4 = 883{,}9.$

Das niedrigschmelzende Pikrat wurde durch Erwärmen mit Natronlauge zersetzt und die ölige freie (β-) Base mit Ligroin ausgeschüttelt. Diese Ligroinlösung wusch ich einmal mit Wasser und entzog ihr durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure die Base. Die salzsaure Lösung gab mit Platinchloridchlorwasserstofflösung einen mikrokristallinischen Niederschlag, der gewaschen und getrocknet wurde. Fleischfarbenes Pulver, bei 165—167° sich ohne vorheriges Erweichen unter Schwarzfärbung zersetzend.

Die Bezeichnung der Pikrate und Platinsalze als α- und β-Salze soll ebenso wie die gleiche Bezeichnung der Basen nur eine Unterscheidung sein und die Zugehörigkeit zur ebenso bezeichneten Modifikation des

o-Dimethylaminodiphenylpropylens ausdrücken. Eine Beziehung zur Schmelzpunkthöhe hat die Bezeichnung als α- und β-Verbindungen hier nicht.

Um sicher zu stellen, dass der Unterschied des α- und β-Platinsalzes nicht daher rührte, dass das Platinsalz derselben Base zufällig einmal mit und einmal ohne Kristallwasser ausgefallen sei, wurde die Fällung beider Doppelsalze ein zweites Mal vorgenommen; aber es wurden wieder die beschriebenen Verbindungen erhalten, die übrigens auch in der Art des Verhaltens beim Erhitzen charakteristische Unterschiede zeigte, die nicht nur durch das Kristallwasser bedingt waren.

Bei einstündigem Verweilen im Wasserdampftrockenschrank fand weder Gewichtsverlust noch sonstige Veränderung statt.

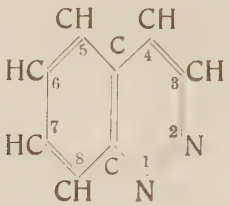
0,0844 g hinterliessen beim Glühen 0,0187 g Platin.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{17}H_{19}N.HCl)_2PtCl_4$,
Pt = 22,16 %	22,04 %.

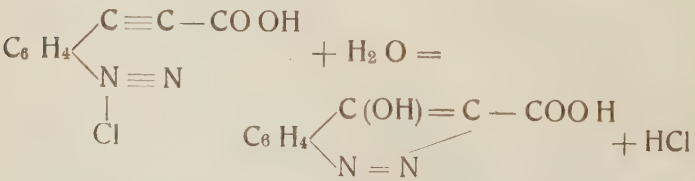
Es wurde noch ein Versuch gemacht, ob sich das hochschmelzende Prikat des o-Dimethylaminodiphenylpropylens selbst umlagern liess, indem eine Benzollösung desselben in üblicher Weise etwa 220 Stunden an der Uviollampe belichtet wurde. Es trat hierbei geringe Zersetzung ein, doch liess sich aus der Lösung niedrigschmelzendes Pikrat nicht isolieren; die letzte durch Zersetzungsprodukte etwas verunreinigte Fraktion hatte den Schmelzpunkt 170 – 176 °.

Eine neue Synthese von Cinnolinderivaten.

Cinnolin ist ein Benzo-o-diazin:



Ein Derivat desselben, die 4-Oxy-3-karbonsäure, wurde zuerst von V. v. Richter[1] erhalten, als derselbe die wässerige Lösung des Diazochlorids der o-Aminophenylpropiolsäure auf 70° erwärmte.



Ohne Stickstoffentwickelung scheidet sich die Säure aus, indem unter Aufnahme von einem Molekül Wasser und Abspaltung von Chlorwasserstoff die Diazogruppe in die Seitenkette eingreift.

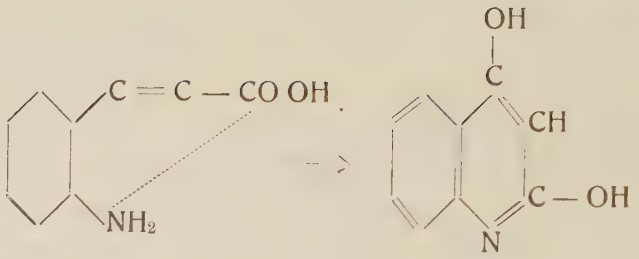
V. v. Richter[2] schreibt: „Es liegt nahe, diese eigentümliche Reaktion auch auf andere analog

1) Ber. 16, 677 (1883).
2) l. c.

konstituierte Diazoverbindungen auszudehnen.“ Dies scheint aber nicht geschehen zu sein. M. Busch und M. Klett[1] bestätigten die Befunde V. v. Richters und stellten noch einige Derivate des Cinnolins dar. M. Busch und A. Rast[2] gewannen endlich das Cinnolin selbst, indem sie von der Oxykarbonsäure aus über das Oxy-, Chlor- und Dihydrocinnolin hinweggingen. Das Cinnolin und seine bisher bekannten Derivate sind somit alle von der V. v. Richterschen Cinnolinoxykarbonsäure ausgehend dargestellt worden.

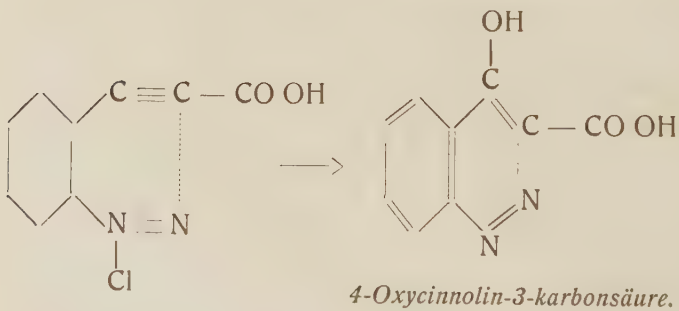
Die V. v. Richtersche Reaktion der o-Diazophenylpropiolsäure verläuft — soweit dabei eine Ringschliessung in Frage steht, bei der Kohlenstoffatome mit dreifacher Bindung beteiligt sind — ähnlich den Ringschliessungen der o-Aminophenylpropiolsäure, welche Baeyer und Bloem[3] untersuchten. Beim Kochen derselben mit verdünnter Salzsäure entsteht γ-Chlorkarbostyril, beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure γ-Oxykarbostyril, sodass Baeyer und Bloem folgende Regel aufstellen konnten: Schliessen sich die beiden Seitenketten der o-Aminophenylpropiolsäure zu einem Ringe, so geschieht das unter gleichzeitiger Addition von Halogenwasserstoff oder Wasser an die dreifach gebundenen Kohlenstoffatome. Diese Regel wurde durch die V. v. Richtersche Reaktion bestätigt; während aber bei den Ringschliessungen der o-Aminophenylpropiolsäure das dritte Kohlenstoffatom der Seitenkette den Ringschluss eingeht,

1) Ber. 25, 2847 (1892).
2) Ber. 30, 521 (1897).
3) Ber. 15, 2153 (1882).



γ-Oxykarbostyril

greift bei der Bildung der Cinnolinoxykarbonsäure die Diazogruppe das zweite Kohlenstoffatom an, sodass in beiden Fällen ein sechsgliederiger Ring gebildet wird.

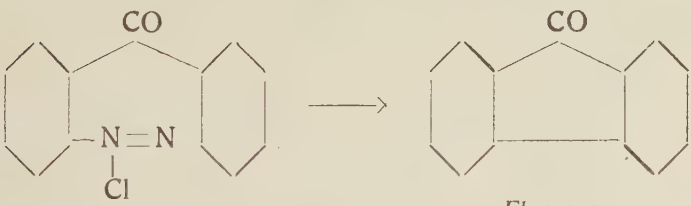


4-Oxycinnolin-3-karbonsäure.

Dieser Vergleich bezieht sich nur auf das Verhalten der Kohlenstoffseitenkette. Andererseits handelt es sich bei der V. v. Richterschen Synthese um eine Reaktion, bei welcher eine orthoständige Diazogruppe an der Bildung eines sechsgliedrigen Ringes beteiligt ist, und in dieser Hinsicht liegt eine Ähnlichkeit mit der unten beschriebenen Reaktion, die zum 4-Phenylcinnolin führte, vor.

Ein abnormes Verhalten einer orthoständigen Diazogruppe ist schon mehrfach beobachtet worden.

Gattermann[1] fand, dass die Diazoverbindung eines Derivates des o-Anisidins und auch die des o-Anisidins selbst gegen Verkochen ausserordentlich beständig ist, sodass selbst Erhitzen in einer Bombe auf über 100° die Diazoverbindung nicht zersetzt. Fischer und H. Schmidt[2] erhielten beim Verkochen von diazotierten o-Aminodiphenylmethan neben dem o-Oxyderivat noch Fluoren, während C. Graebe und F. Ullmann[3] bei gleicher Behandlung aus o-Aminobenzophenon Fluorenon als Hauptprodukt und o-Oxybenzophenon nur als Nebenprodukt erhielten.



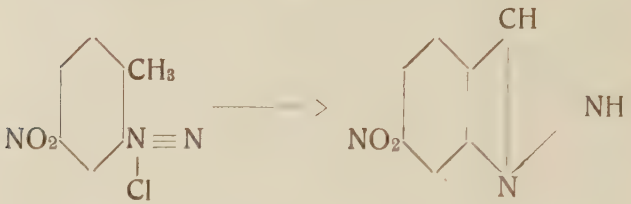
Fluorenon.

F. Ullmann und Bleier[4] benutzten diese Reaktion zur Darstellung von o-Methoxy-fluorenon aus dem entsprechenden o-Aminobenzophenonderivat.

O. N. Witt, E. Nölting und E. Grandmougin[5] erhielten beim Verkochen einer sauren Lösung des Diazochlorids von Nitro-o-toluidin Nitroindazol; E. Bamberger[6] fand, dass in alkalischer

1) Ber. 32, 1136 (1899).
2) Ber. 27, 2786 (1894).
3) Ber. 27, 3483 (1894).
4) Ber. 35, 4278 (1902).
5) Ber. 23, 3635 (1890).
6) Ann. 305, 289 (1899).

Lösung diese Reaktion auch bei nicht nitrierten ortho-methylierten Diazoniumverbindungen stattfindet:

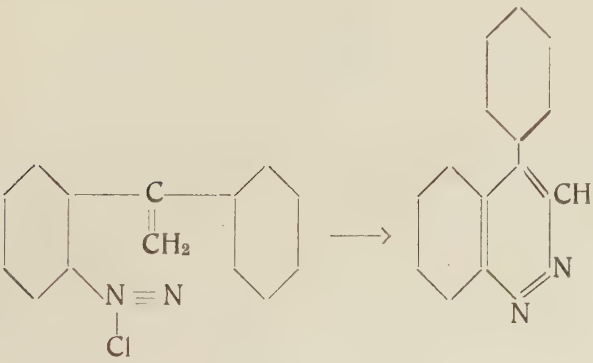


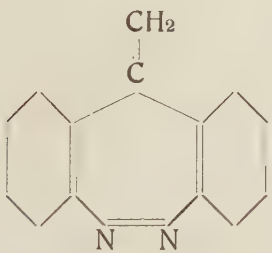
Nitroindazol.

Der Weg, auf welchem die neue Synthese von Cinnolinderivaten aufgefunden und die Konstitution der entstandenen Verbindungen aufgeklärt wurde, ist folgender:

Als ich versuchte, zum Zwecke der Konfigurationsbestimmung das o-Aminodiphenylmonobromäthylen in das o-Oxydiphenylmonobromäthylen, von welchem beide Stereomere bekannt sind, durch Verkochen der Diazoverbindung überzuführen, zeigte sich ein anomaler Reaktionsverlauf. Zur Aufklärung desselben unterwarf ich das nichtbromierte o-Aminodiphenyläthylen dem Diazotieren und Verkochen; auch hier war der Reaktionsverlauf ein anderer, als erwartet werden konnte. Es bildete sich nicht nur kein Phenol, ja die Diazoverbindung selbst war nicht nachweisbar. In der diazotierten Lösung befand sich vielmehr — in nahezu theoretischer Ausbeute entstanden — das Salz einer Base, für welche die Analyse die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}N_2$ ergab. Für diese Base waren zunächst zwei Konstitutionsformeln denkbar, je nachdem die Reaktion analog der V. v. Richterschen Synthese

oder entsprechend der Bildung von Fluorenon aus o-Aminobenzophenon — aber unter Bestehenbleiben der Stickstoffbrücke — entstanden war. Im ersten Falle musste die Base ein Phenylcinnolin, im zweiten Falle eine vom Azodiphenylmethan abzuleitende Verbindung sein.

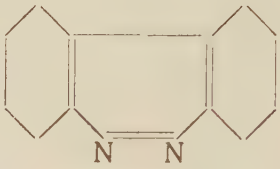




Azodiphenylmethan glaubte Freundler[1] dargestellt zu haben; er widerrief aber später[2] seinen Befund. Für die Konstitutionsermittlung der neuen Base kam daher zunächst ein Vergleich der Eigenschaften derselben mit denen des Cinnolins einerseits

1) Compt. rend. 136, 1137 (1903).
2) Bull. Soc. Chim. Paris 33, 80 (1905).

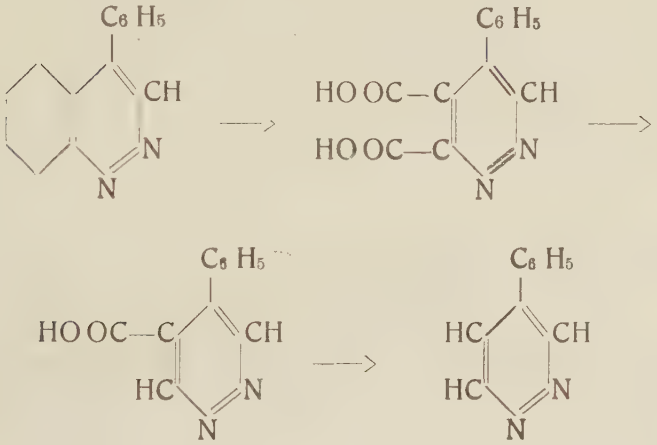
und des Phenazons andererseits, das eine analoge Stickstoffbindung



Phenazon.

besitzt wie das unbekannte Azodiphenylmethan, in Frage. Die Eigenschaften von Cinnolin und Phenazon sind, soweit sie bekannt sind, nicht wesentlich von einander abweichend; vor allem kommen dem Phenazon die azoähnlichen Eigenschaften, die man bei ihm erwarten könnte, nicht zu. Hieraus liessen sich somit keine Schlüsse ziehen. War aber die Bildung eines siebengliedrigen Ringes, den die phenazonähnliche Verbindung hätte besitzen müssen, überhaupt schon weniger wahrscheinlich, so sprach die Beständigkeit der Base $C_{14}H_{10}N_2$ gegen Chromsäure gegen eine Formel, die eine aliphatische Doppelbindung aufweist. Auch die unter bestimmten Bedingungen stattfindende glatte Oxydation der Base zu Benzoesäure sprach für die Annahme, dass es sich um Phenylcinnolin handele. Der ausgeführte Abbau der Base $C_{14}H_{10}N_2$ zu den Säuren $C_{12}H_8O_4N_2 . H_2O$ und $C_{11}H_8O_2N_2$ und weiter zu der Base $C_{10}H_8N_2$ wäre unter Annahme der phenazonähnlichen Konstitution nur dann zu erklären gewesen, wenn die aliphatische Doppelbindung unberührt geblieben wäre. Ein derartiges Verhalten widerspricht aber der Erfahrung. Nimmt man dagegen an, dass die Base $C_{14}H_{10}N_2$

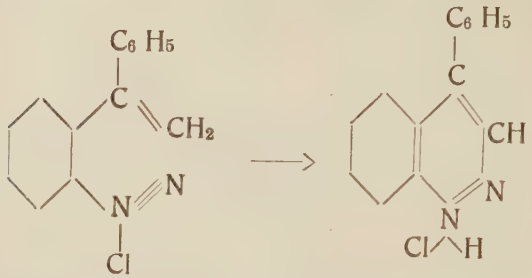
4-Phenylcinnolin ist, so steht die Bildung der Abbauprodukte — von Pyridazinderivaten — durchaus im Einklange mit der Theorie.



Die Tatsachen, dass einerseits aus dem o-Aminodiphenylmethylkarbinol sich ein der Base $C_{14}H_{10}N_2$ ähnliches Produkt nicht bildet, dass andererseits aus dem o-Aminodiphenylmonobromäthylen auch die Base $C_{14}H_{10}N_2$ entsteht, sind endlich nur unter Annahme der Cinnolinformel (beziehungsweise Pyridazinformel für die Derivate) zu erklären.

Bei der Bildung des 4-Phenylcinnolins aus der Diazoverbindung des o-Aminodiphenyläthylens ist die ausserordentliche Leichtigkeit auffallend, mit welcher die Reaktion stattfindet, denn selbst beim Diazotieren unter starker Kühlung lässt sich die intermediär gebildete Diazoverbindung nicht nachweisen. Der Verlauf der Reaktion erklärt sich in einfacher Weise derart, dass das Äthylen sich an den Diazoniumrest addiert

und ein Wasserstoffatom des endständigen Kohlenstoffatoms an das fünfwertige Stickstoffatom wandert.



Diazoniumchlorid des o-Aminodiphenyläthylens. *Salzsaures 4-Phenylcinnolin.*

Mittels der aufgefundenen Synthese sind — wie das 4-Tolylcinnolin und das 3-Methyl-4-Phenylcinnolin beweisen — weitere Cinnolinderivate leicht zugänglich. Ob sich die Reaktion auch zur Darstellung des Cinnolins selbst (aus o-Aminostyrol) eignet und wie weit sie in anderer Richtung ausdehnbar ist, bedarf weiterer Untersuchung.

Das 4-Phenylcinnolin ist eine schwache Base, die durch eine Reihe gut kristallisierender oder schwer löslicher Derivate ausgezeichnet ist. Auffallend ist besonders die Schwerlöslichkeit des Nitrates, die leichte Bildung eines Argentonitrates, eines basisch-jodwasserstoffsauren Salzes und zweier Goldchloriddoppelsalze. Jodid und Jodmethylat zeigen die auch bei anderen Cykloammoniumjodiden beobachtete Rotfärbung, deren Ursache von H. Decker,[1] A. Hantzsch[2] und P. Remfry[3] erörtert wurde.

1) Ber. 37, 2938 (1904).
2) Ber. 42, 68 (1909).
3) Journ. f. prakt. Chem. 79, 339 (1909).

4-Phenylcinnolin.

$C_8 H_5 N_2 . C_6 H_5 = 206{,}16.$

7,5 g o-Aminodiphenyläthylen werden in 75 ccm 10prozentiger Salzsäure gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur oder unter Eiskühlung mit soviel Natriumnitritlösung ($< 3{,}5$ g $NaNO_2$) versetzt, bis Jodkaliumstärkepapier dauernd gebläut wird. Beim Reiben der Lösung mit dem Glasstabe kristallisiert das salzsaure Salz der Base aus. Man saugt ab und zersetzt mit Ammoniak; aus dem Filtrate erhält man den Rest der gebildeten Base beim Übersättigen mit Ammoniak in weniger reinem Zustande. Die zunächst ölig ausfallende Base wird beim Reiben mit dem Glasstabe allmählich fest. Durch Umkristallisieren aus heissem Ligroin erhält man das 4-Phenylcinnolin in schönen schwefelgelben, glänzenden und lichtbrechenden Kristallen vom Schmelzpunkt 67—67,5°.

In Säuren leicht, in Wasser in der Siedehitze etwas löslich. In Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Benzol löst es sich leicht, in Ligroin schwer. Permanganat in schwefelsaurer Lösung wird nicht sofort, sondern erst nach längerer Zeit entfärbt. In Eisessiglösung entsteht auf Bromzusatz eine rotbraune Verbindung, vermutlich ein Perbromid, welches beim Verdünnen mit Wasser in festem Zustande ausfällt. 4-Phenylcinnolin ist bei Luftdruck unzersetzt destillierbar.

0,1572 g lieferten bei der Verbrennung 0,4708 g CO_2 und 0,0709 g H_2O.

0,3187 g ergaben nach Dumas 36,5 ccm Stickstoff bei 16° und 766 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14} H_{10} N_2$
C = 81,68%	81,49%
H = 5,04%	4,89%
N = 13,63%	13,62%.

Die Darstellung des 4-Phenylcinnolins aus o-Aminodiphenylmonobromäthylen ist am Schlusse der Abhandlung beschrieben.

4-Phenylcinnolinhydrochlorid.

$C_{14} H_{10} N_2 . HCl . H_2O = 260,64.$

Man erhält das salzsaure Salz des 4-Phenylcinnolins bei der Diazotierung von o-Aminodiphenyläthylen in salzsaurer Lösung oder durch Lösen der Base in 10prozentiger Salzsäure und Kristallisierenlassen. Gelbe Kristalle, welche bei etwa 130° unter Zersetzung schmelzen. Mit Wasser tritt teilweise Dissoziation ein. In Alkohol und Eisessig leicht, in Benzol sehr schwer, in Äther nicht löslich. In Chloroform löst es sich in der Kälte schwer, leicht in der Wärme. Die Lösungen besitzen hellgelbe Farbe; nur die Lösung des salzsauren Salzes in Phenol ist dunkler, gelbbraun und besitzt annähernd dieselbe Farbe wie die Lösungen der beiden jodwasserstoffsauren Salze und des Jodmethylates in Phenol, während die freie Base sich in Phenol mit hellgelber Farbe löst.

Erhitzt man das salzsaure Salz im Reagensglase zum Schmelzen, so kondensiert sich an den kälteren Teilen des Glases Wasser.

Die Halogenbestimmung konnte nicht in schwach salpetersaurer, verdünntalkoholischer Lösung vorge-

nommen werden, da sich das Argentonitrat gleichfalls ausschied; die Substanz wurde daher nach Carius zerstört.

I. 0,2249 g ergaben 0,1232 g Ag Cl.
II. 0,2053 g[1] ergaben 0,1105 g Ag Cl.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2 . HCl . H_2O$:
I. Cl = 13,54 %	13,60 %.
II. Cl = 13,31 %.	

Das 4-Phenylcinnolinhydrobromid

wurde durch Lösen der Base in Bromwasserstoffsäure und Eindunsten der Lösung im Vakuumexsikkator in Form hellgelber, glänzender Kristalle vom Schmelzpunkt 202—204° erhalten.

Basisches 4-Phenylcinnolinhydrojodid.

$(C_{14}H_{10}N_2)_2 HJ = 540,29.$

Bei der Darstellung des jodwasserstoffsauren Salzes des 4-Phenylcinnolins wurden verschiedene Modifikationen beobachtet. In einem Falle schieden sich aus der warm hergestellten Lösung der Base in verdünnter wässeriger Jodwasserstoffsäure hellgelbe Kristallnädelchen aus, die beim Trocknen auf Ton von selbst in eine gelbrot bis rot gefärbte Modifikation übergingen. Als Schmelzpunkt des in Umwandlung begriffenen Salzes war 103 bis 104° (unter Zersetzung) notiert worden. Diese

1) Die beiden analysierten Proben entstammten verschiedenen Darstellungen des Salzes.

hellgelbe Modifikation wurde später wohl noch in vereinzelten Kriställchen beobachtet, konnte aber nicht mehr in grösserer Menge erhalten werden.

Aus verdünntjodwasserstoffsaurer wässeriger Lösung erhielt ich später meistens dunkelorangefarbene Kristallnädelchen des basischen 4-Phenylcinnolinhydrojodids. Dasselbe schmilzt bei 93—95°.

Verhalten gegen Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Löslichkeit	Farbe der Lösung
Wasser	schwer	hellgelb
Äthylalkohol	leicht	hellgelb
Äther	sehr schwer	hellgelb
Aceton	sehr leicht	schwach bräunlich
Benzol	unlöslich	
Chloroform	sehr leicht	rotbraun
Schwefelkohlenstoff	sehr schwer	hellgelb
Eisessig	ziemlich schwer	orange
Phenol	leicht	orange
Nitrobenzol	ziemlich leicht	rotbraun.

Die Chloroformlösung wird beim Schütteln mit viel Wasser entfärbt, die Eisessiglösung beim Verdünnen mit Wasser hellgelb.

I. 0,1637 g gaben nach Carius 0,0664 g AgJ.
II. 0,1196 g[1] gaben nach Carius 0,0508 g AgJ.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{14}H_{10}N_2)_2HJ$:
I. J = 21,92 %	23,50 %
II. J = 22,96 %.	

1) Die beiden analysierten Proben entstammten verschiedenen Darstellungen.

Normales 4-Phenylcinnolinhydrojodid.

$C_{14} H_{10} N_2 . HJ = 334{,}13.$

Das normale jodwasserstoffsaure Salz wurde beim freiwilligen Verdunsten einer mit Jodwasserstoffsäure versetzten alkoholischen Lösung der Base erhalten. Es entstand auch auf Zusatz von Jodwasserstoffsäure zu einer Lösung der Base in Essigsäure und zuweilen auch aus der Lösung der Base in wässeriger Jodwasserstoffsäure. Gut ausgebildete rote Kristalle, welche sich beim Erhitzen über 150° allmählich zersetzen.

Verhalten gegen Lösungsmittel

Lösungsmittel	Löslichkeit	Farbe der Lösung
Wasser	schwer	hellgelb
Alkohol	leicht	hellgelb
Äther	sehr schwer	gelb
Benzol	unlöslich	
Chloroform	schwer	rotbraun
Schwefelkohlenstoff	sehr schwer	hellgelblich
Eisessig	ziemlich schwer	orange
Nitrobenzol	ziemlich leicht	rotbraun
Phenol	leicht	orange
Aceton	leicht	dunkelorange

Die Lösung in Chloroform entfärbt sich beim Schütteln mit viel Wasser.

Beide Jodide zersetzen sich an der Luft allmählich unter Schwarzfärbung; diese Zersetzung beruht anscheinend auf teilweiser Oxydation des Jodwasserstoffs zu freiem Jod und dadurch bedingter Bildung eines Perjodids. Dieselbe Zersetzung erleiden die Lösungen der Base in wässeriger Jodwasserstoffsäure; es scheiden

sich grünschwarze Kristallnadeln aus. Als eine jodwasserstoffsaure Lösung der Base mit alkoholischer Jodlösung versetzt wurde, entstand ein aus verfilztem, grünlichen Nädelchen bestehender Niederschlag, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Benzol beim Erwärmen mit rotbrauner Farbe löslich, für den die Hologenbestimmung einen Gehalt von 51,12 % Jod ergab, während sich für die Formel $C_{14}H_{10}N_2J_2$ 55,19 % Jod berechnen.

I. 0,2181 g normales 4-Phenylcinnolinhydrojodid lieferten nach Carius 0,1520 AgJ;

II. 0,1528 g [1] lieferten nach Carius 0,1068 g AgJ.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2 . HJ$:
I. J = 37,67 %	38,00 %
II. J = 37,78 %	

4-Phenylcinnolinsulfat.

$C_{14}H_{10}N_2 . H_2SO_4 = 304,24.$

In der Form des Sulfates war das 4-Phenylcinnolin zuerst erhalten worden, als eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung des o-Aminodiphenyläthylens in absolutem Alkohol mit einem geringen Überschuss von Amylnitrit versetzt und unter Ätherzusatz stehen gelassen war. Nach 24 Stunden hatten sich gelbbraune Kristalle des Sulfates ausgeschieden.

Einfacher erhält man das Sulfat aus dem 4-Phenylcinnolin durch Lösen in wenig 20- bis 30 prozentiger

1) Die beiden analysierten Proben entstammten verschiedenen Darstellungen.

Schwefelsäure und Zusatz von Alkohol und Äther. Zum Umkristallisieren löst man das Sulfat unter Zusatz von etwas Schwefelsäure in heissem Alkohol und versetzt nach dem Erkalten mit Äther. Man erhält so goldgelbe Kriställchen vom Schmp. 181—182°. Mit Wasser tritt teilweise Dissociation ein. In verdünnter Schwefelsäure ziemlich leicht, in Alkohol schwer, in Äther, Aceton und Ligroin sehr schwer oder unlöslich.

Einstündiges Trocknen bei 105° bewirkte keine Gewichtsverminderung.

0,2084 g ergaben, in salzsaurer verdünntalkoholischer Lösung mit Baryumchlorid gefällt, 0,1602 g $BaSO_4$.

0,1641 g ergaben nach Dumas 12,8 ccm Stickstoff bei 18° und 777 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2 . H_2SO_4$:
SO_4 = 31,63 %	31,58 %
N = 9,35 %	9,23 %

4-Phenylcinnolinnitrat.

$C_{14}H_{10}N_2 . HNO_3$ = 269,20.

Die Lösung der Base in verdünnter Salpetersäure schied Kriställchen aus, die abfiltriert, mit sehr verdünnter Salpetersäure gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Hellgelbgefärbte Nädelchen, die bei 156—157° schmelzen. In Wasser schwer löslich, mit sehr viel Wasser dissociirend. In Alkohol ziemlich schwer, in Äther, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff sehr schwer oder unlöslich.

0,1836 g ergaben nach Dumas 24,7 ccm Stickstoff bei 21° und 764 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2 . HNO_3$:
N = 15,70 %	15,65 %

4-Phenylcinnolinpikrat.

$C_{14}H_{10}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH = 435,30.$

Molekulare Mengen von Base und Pikrinsäure wurden für sich in Benzol gelöst und die Lösungen gemischt, wobei die gelbe Farbe sich vertiefte und das Pikrat in ganz feinen Nädelchen auskristallisierte; dieselben wurden aus heissem Benzol umkristallisiert. Verfilzte Kristallnädelchen von intensiv gelber Farbe, in Benzol in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich. In Alkohol löst das Prikrat sich leicht, schwerer in Äther. Es sintert bei 147—148°, ist aber erst bei 156—158° völlig geschmolzen.

0,1481 g lieferten nach Dumas 20,2 ccm Stickstoff bei 18° und 769 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2 . C_6H_3N_3O_7$:
N = 16,19 %.	16,13 %.

4-Phenylcinnolinplatinchlorid.

$(C_{14}H_{10}N_2 . HCl)_2PtCl_4 = 821,8.$

Auch in sehr verdünnter salzsaurer Lösung der Base gibt Platinchloridchlorwasserstofflösung einen hell-

bräunlichgelben, feinverteilten Niederschlag, der in Wasser sehr schwer, etwas leichter — aber auch noch schwer — in Alkohol löslich ist und daraus umkristallisiert werden kann. Durch Versetzen einer salzsauren alkoholischen Lösung der Base mit Platinchloridlösung erhält man das Doppelsalz sogleich in Form kleiner, hellbräunlicher Kriställchen. Bei langsamem Erhitzen scheint das Platindoppelsalz bei etwa 235° eine Veränderung zu erleiden, doch bleibt es fest und ist auch bei 300° noch nicht geschmolzen noch zersetzt.

0,1519 g hinterliessen beim Glühen 0,0359 g Platin.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{14}H_{10}N_2 . HCl)_2PtCl_4$:
Pt = 23,63 %.	23,70 %.

4-Phenylcinnolingoldchloride.

Eine salzsaure Lösung der Base war in üblicher Weise mit Goldchloridchlorwasserstofflösung gefällt und das zuerst schmierig ausfallende, beim Reiben fest werdende Golddoppelsalz aus heissem, mit Salzsäure versetztem Alkohol umkristallisiert worden. Es entstanden gelbe Kristallnädelchen, die bei 144—146° schmolzen. Die Analyse (0,1117 g hinterliessen beim Glühen 0,0293 g Gold) ergab einen viel niedrigen Goldgehalt als dem normalen Golddoppelsalz entspricht, nämlich 26,23 % Gold statt 36,10 %. Die nähere Prüfung ergab, dass hier ein anomales Goldsalz vorlag. G. Fenner und J. Tafel[1] haben

1) Ber. 32, 3220 (1899).

mehrere derartiger Goldsalze beschrieben und untersucht. Sie fanden z. B. beim Piperidin, dass aus der wässerigen Lösung stets das normale und aus der alkoholischen Lösung das abnorme Goldsalz sich ausscheidet; sie stellten ferner fest, dass das abnorme Doppelsalz beim Behandeln mit Wasser unter Inlösunggehen von salzsaurer Base in das normale Doppelsalz übergeht; umgekehrt kristallisiert aus der salzsauer-alkoholischen Lösung des normalen Salzes das anomale aus. Dieselben Verhältnisse beobachteten C. Paal und J. Ubber[1] bei dem 3,6-Dimethylpyridazin. Das Ergebnis der letzteren Forscher bestätigte auch die Angabe von G. Fenner und J. Tafel, dass das normale Salz im allgemeinen höher als das anomale zu schmelzen pflegt.

Alle diese Befunde wurden auch bei den Golddoppelsalzen des 4-Phenylcinnolins gemacht. Bei der Prüfung zeigte sich, dass das oben erwähnte, aus der wässerigen Lösung ausgefallene Goldsalz normale Zusammensetzung besass; das daraus beim Umkristallisieren erhaltene Produkt war ein durch etwas normales Salz verunreinigtes anomales Salz; es waren 26,23 % statt 25,00 % Gold gefunden worden. Bei der unten beschriebenen nochmaligen Darstellung des anomalen Goldsalzes wurde ein dem berechneten Gehalt näher kommender, wenn auch noch etwas zu hoher Goldgehalt (25,68 %) gefunden; es scheint also leicht eine Verunreinigung durch das goldreichere Doppelsalz stattzufinden.

1) Ber. 36, 505 (1903).

Normales 4-Phenylcinnolingoldchlorid.

$C_{14} H_{10} N_2 . H Cl . Au Cl_3 = 546{,}2.$

Eine Lösung der Base in 10 prozentiger Salzsäure wurde unter Reiben mit dem Glasstabe langsam mit wässeriger Goldchloridchlorwasserstofflösung versetzt. Der allmählich fest werdende Niederschlag wurde abfiltriert, mit ganz verdünnter Goldlösung gewaschen und getrocknet. Er bildete ein hellgelbes Pulver, in Wasser und Alkohol schwer löslich. Bei 158° sintert es zusammen und schmilzt bei höherer Temperatur allmählich zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die sich bei 200° noch nicht zersetzt Durch Umkristallisieren aus salzsaurem Alkohol entsteht das anomale Doppelsalz.

0,1321 g hinterliessen beim Glühen 0,0480 g Gold.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14} H_{10} N_2 . H Cl . Au Cl_3$:
Au = 36,33 %.	36,10 %.

Anomales 4-Phenylcinnolingoldchlorid.

$(C_{14} H_{10} N_2 . H Cl)_2 Au Cl_3 = 788{,}8.$

Gleiche Mengen salzsaures Phenylcinnolin und Goldchloridchlorwasserstoff wurden je in wenig absolutem Alkohol gelöst und die Lösungen gemischt. Es kristallisierten goldgelbe, glänzende Kristalle aus, die abfiltriert und getrocknet wurden. Schmelzpunkt 145 bis 147°. In Alkohol ziemlich schwer löslich. Beim Übergiessen mit Wasser tritt in der Kälte anscheinend keine Veränderung ein; beim Erwärmen findet Zer-

setzung und Abscheidung des normalen Goldsalzes in zunächst schmieriger Form statt.

0,1024 g hinterliessen beim Glühen 0,0263 g Gold.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{14}H_{10}N_2 . HCl)_2 AuCl_3$
Au = 25,68 %.	25,00 %.

4-Phenylcinnolinargentonitrat.

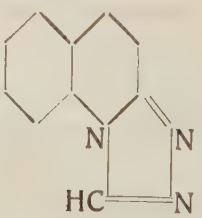
$C_{14}H_{10}N_2 . AgNO_3 = 376,13.$

Diese Doppelverbindung entsteht sowohl beim Versetzen einer alkoholischen, wie schwach salpetersauren wässerigen Lösung der Base mit Silbernitrat. Durch Umkristallisieren aus heissem Alkohol in Form feiner, gelber, glänzender und lichtbrechender Kristallblättchen erhalten. In Wasser und Alkohol sehr schwer löslich; bei 260° unter Zersetzung schmelzend.

0,1159 g hinterliessen beim Glühen 0,0330 g Silber.

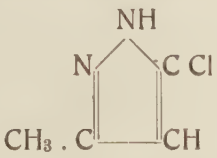
Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2 . AgNO_3$:
Ag = 28,48 %.	28,70 %.

Derartige Silbernitratdoppelverbindungen sind auch beobachtet beim Naphtriazol [1]

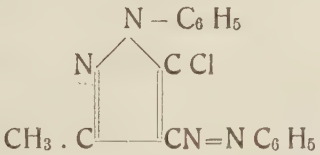


1) M. Marckwald und E. Meyer, Ber. 33, 1892 (1900).

und beim 3-Methyl-5-Chlorpyrazol.[1]



Dagegen fand A. Michaelis[2] beim 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol-4-azobenzol



und bei der entsprechenden 1-Tolylverbindung Argentonitrate, welche aus 2 Molekülen der Base und 1 Molekül Silbernitrat zusammengesetzt sind.

4-Phenylcinnolinjodmethylat.

$C_{14}H_{10}N_2 . CH_3J = 348{,}15.$

Die Base wurde in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl im Einschmelzrohre mehrere Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten schieden sich aus der braunen Lösung rotbraune Kristallnadeln aus, deren Ausscheidung durch Ätherzusatz vervollständigt wurde. Durch Umkristallisieren aus Methylalkohol entstanden prachtvolle, glänzende, dunkelrote Kristallnadeln, die sich bei 220° unter Abspaltung von Jodmethyl und Destillation eines braunen Öles zu zersetzen beginnen. In heissem Wasser mit schwach gelber

1) E. Bosz, Dissertation, Rostock 1909.
2) Ann. 338, 190 und 208 (1905).

Farbe löslich; in Eisessig in der Kälte schwer, beim Erwärmen mit rotbrauner Farbe löslich. In Benzol ist das Jodmethylat unlöslich, in Chloroform kalt ziemlich schwer, beim Erwärmen leichter mit roter bis violettroter Farbe löslich. Durch Schütteln mit viel Wasser wird diese Lösung entfärbt.

Nimmt man die Jodmethylabspaltung durch Erhitzen im Vakuum vor, so geht verunreinigtes Phenylcinnolin als braunes Destillat über.

0,2506 g ergaben nach Carius 0,1682 g AgJ.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{13}N_2J$:
J = 36,28%	36,47%.

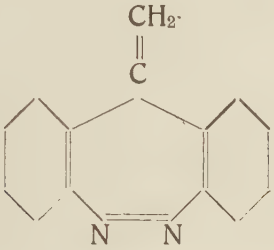
4-Phenylcinnolinchlormethylat.

Die wässerige Lösung des Jodmethylates wurde mit frisch gefälltem Chlorsilber auf dem Dampfbade einige Zeit erhitzt, dann die Lösung filtriert und auf dem Dampfbade eingedunstet. Hellgelbe, feine Blättchen, in Wasser sehr leicht löslich. Beim Erhitzen zersetzt es sich allmählich und zwar beginnt die Zersetzung etwa bei 70° und wird bei 115—120° plötzlich stärker; die gelbliche Substanz wird dann wieder fest, um sich bei 215—220° unter Braunfärbung zu zersetzen.

Einwirkung von Chromsäure auf 4-Phenylcinnolin.

Die Base $C_{14}H_{10}N_2$ wurde in Eisessiglösung mit soviel Chromsäure zusammengebracht (3 Mol. Base + 4 Mol. CrO_3) als nötig gewesen wäre, um die Gruppe

$>C=CH_2$ zur Ketogruppe zu oxydieren, falls der Base die Konstitution



zugekommen wäre. Aber weder in der Kälte noch bei einstündigem Erwärmen im Dampfbade fand eine Einwirkung statt, vielmehr wurde die Base unverändert zurückgewonnen. Die beim Versetzen der essigsauren Lösung der Base mit Chromsäure entstehende braune, schmierige Fällung bestand aus dem Dichromat der Base.

Die Widerstandsfähigkeit der Base $C_{14}H_{10}N_2$ ist nur mit der Phenylcinnolinformel vereinbar.

Oxydation von 4-Phenylcinnolin mit Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung.

2 g der Base $C_{14}H_{10}N_2$ wurden in 25 ccm Eisessig gelöst und nach Versetzen mit 400 ccm Wasser im siedenden Wasserbade erhitzt. Ich setzte dann allmählich unter Rühren eine heisse Lösung von 25 g Kaliumpermanganat in 400 ccm Wasser zu. Unter lebhafter Kohlensäureentwicklung fand die Oxydation statt. Den geringen Überschuss an Kaliumpermanganat entfernte ich durch etwas Alkohol, saugte nach mehrstündigem Absetzenlassen die Flüssigkeit vom Nieder-

schlage ab und konzentrierte im Dampfbade auf ein geringes Volum. Auf Zusatz von Salpetersäure trat eine kristallinische Fällung ein, welche sich als reine Benzoesäure vom Schmelzpunkt 121—122° erwies.

Bei dieser Oxydation wird also der stickstoffhaltige Kern gesprengt. Die Benzoesäure entsteht wahrscheinlich aus der 4-Phenylgruppe und dem anhängenden, zur Karboxylgruppe oxydierten Kohlenstoffatom des Pyridazinringes. Die Wahrscheinlichkeit, dass die Benzoesäure aus dem Cinnolinkern selbst nach Abspaltung der Phenylgruppe und Sprengung des stickstoffhaltigen Ringes entstanden ist, erscheint mit Hinblick auf den Verlauf der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung und auf den Verlauf der Oxydationen bei anderen stickstoffhaltigen Verbindungen [1] sehr gering.

Oxydation von 4-Phenylcinnolin mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

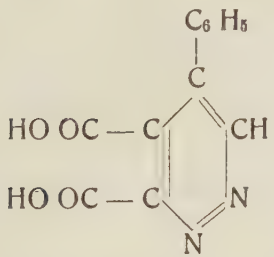
3 g Phenylcinnolin wurden mit 250 ccm Wasser im siedenden Wasserbade erhitzt und hierzu allmählich eine heisse Lösung von 15 g Kaliumpermanganat in 300 ccm Wasser zugegeben. Ich erhitzte, bis keine Einwirkung mehr stattfand, zerstörte das überschüssige Permanganat mit einigen Tropfen Alkohol, saugte die Flüssigkeit nach dem Absetzen vom ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat ab, wusch letzteres mit heissem

1) Näheres darüber siehe R. Stoermer, die Oxydations- und Reduktionsmethoden der organ. Chemie. Sonderabdruck aus Weils Handbuch: Die Methoden der organischen Chemie. Leipzig 1909.

Wasser aus und engte dann die wässerige Lösung, die vorher mit Essigsäure neutralisiert war, auf dem Dampfbade auf ein geringes Volumen (30—50 ccm) ein. Auf Zusatz von verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure schieden sich fast farblose Kriställchen einer stickstoffhaltigen Säure in einer Menge von 3,2 g aus. Zuweilen fand die Säureausscheidung zunächst nicht statt, sondern erst nachdem die saure Lösung wieder mit Ammoniak neutralisiert, weiter eingedampft und von neuem angesäuert war. Das erhaltene Produkt war die

4-Phenylpypridazin-5,6-dikarbonsäure oder 4-Phenylcinnolinsäure.

$C_{12} H_8 O_4 N_2 . H_2 O = 262{,}16.$



Die rohe Säure löst sich in heissem Wasser mit gelber Farbe und kristallisiert daraus auch stark gelb gefärbt aus. Sie wurde unter Salpetersäurezusatz aus heissem Wasser umkristallisiert und so in Form farbloser Nädelchen erhalten, welche bei 220—221 ° unter Zersetzung schmelzen. In Wasser und verdünnten Säuren in der Kälte fast nicht, in der Siedehitze schwer löslich. In rauchender Salzsäure leicht löslich, beim

Verdünnen mit Wasser wieder ausfallend. In Alkohol löst sich die Säure ziemlich schwer, fast nicht oder gar nicht in Äther, Ligroin und Benzol. Gegen Lackmus reagiert die 4-Phenylcinnolinsäure stark sauer.

Der Name Cinnolinsäure ist der Grundsubstanz des beschriebenen 4-Phenylderivates gegeben worden, weil sie aus dem Cinnolin entsteht wie die Phtalsäure aus dem Naphtalin und die Chinolinsäure aus dem Chinolin.

Die 4-Phenylcinnolinsäure wurde in einer Ausbeute von 84 % der theoretischen Ausbeute gewonnen.

Die Säure verliert ihr Kristallwasser weder bei zweistündigem Erwärmen im Wasserbadtrockenschrank, noch bei 24 stündigem Verweilen im Vakuum über Phosphorpentoxyd. Erhitzt man die Säure aber längere Zeit auf 120—130°, so tritt nach 3 Stunden Gewichtskonstanz ein und die Gewichtsabnahme entspricht einem Verlust von 1 Molekül H_2O + 1 Molekül CO_2. Der Rückstand besteht aus der unten beschriebenen 4-Phenylpyridazin-5-karbonsäure.

0,0778 g verloren 0,0188 g an Gewicht (4 Stunden auf 125° erhitzt).

Gefunden:	Berechnet für $CO_2 + H_2O$:
Abnahme = 24,2 %.	23,7 %.

I. 0,1890 g gaben bei der Verbrennung 0,3791 g CO_2 und 0,0616 g H_2O.

II. 0,1684 g gaben bei der Verbrennung 0,3378 g CO_2 und 0,0596 g H_2O.

0,2104 g lieferten nach Dumas 19,8 ccm Stickstoff bei 20° und 756 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_8O_4N_2 . H_2O$:
I. C = 54,70 %	54,93 %
II. C = 54,71 „	
I. H = 3,65 „	3,84 „
II. H = 3,96 „	
N = 10,91 „	10,71 „

0,0627 g verbrauchten zur Neutralisation (Indikator: Phenolphtalein) 4,65 ccm $^1/_{10}$ Normalnatronlauge.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_8O_4N_2 . H_2O$:
Molekulargew. = 269,7.	262,2.

Saures Silbersalz der 4-Phenylcinnolinsäure.

$(C_{12}H_6O_4N_2 . Ag_2)_3 C_{12}H_8O_4N_2$ = 1618,1.

0,5 g der Säure wurden in 150 ccm siedendem Wasser gelöst und eine Lösung von 0,5 g Silbernitrat zugefügt. Die hellgelbliche Fällung wurde nach dem Erkalten abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 0,6 g. Die Fällung entsteht auch in alkoholischer, nicht aber in salpetersaurer Lösung.

Hellgelbliches Pulver, in Wasser und Alkohol unlöslich. Bei starkem Erhitzen tritt allmähliche Zersetzung ein.

I. 0,1631 g hinterliessen beim Glühen 0,0648 g Silber.

II. 0,1110 g [1] hinterliessen beim Glühen 0,0440 g Silber.

---

1) Die beiden untersuchten Proben entstammten verschiedenen Darstellungen.

0,3005 g ergaben nach Dumas 18,0 ccm Stickstoff bei 22° und 753 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{12}H_6O_4N_2 . Ag_2)_3 C_{12}H_8O_4N_2$:
I. Ag = 39,73 %	40,03 %
II. Ag = 39,65 „	
N = 6,87 „	6,94 „.

Neutrales Silbersalz der 4-Phenylcinnolinsäure.

$C_{12}H_6O_4N_2 . Ag_2 . H_2O = 476,01.$

0,3 g Säure wurden mit 5 ccm Wasser übergossen und mit Ammoniak genau neutralisiert. Die mit Wasser verdünnte Lösung gab auf Silbernitratzusatz eine weissliche Fällung, die abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Ausbeute 0,55 g. Weissliches Pulver mit schwachem Stich ins Gelbe, in Wasser und Alkohol unlöslich. Bei starkem Erhitzen tritt allmähliche Zersetzung ein.

Beim Erhitzen im Wasserdampftrockenschrank trat keine wesentliche Gewichtsverminderung ein. 0,1193 g verloren bei einstündigem Erhitzen auf 120° 0,0041 g, bei zweistündigem Erhitzen 0,0049 g an Gewicht, doch trat geringe Zersetzung ein. Eine genaue Wasserbestimmung war somit nicht ausführbar; der Gewichtsverlust bei einstündigem Erhitzen auf 120° beträgt 3,44 %, während der Gehalt von 1 Molekül Wasser 3,79 % beträgt.

I. 0,1064 g hinterliessen beim Glühen 0,0477 g Silber.

II. 0,1193 g hinterliessen beim Glühen 0,0531 g Silber.

0,1601 g ergaben nach Dumas 8,5 ccm Stickstoff bei 20° und 761 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_6O_4N_2Ag_2 . H_2O$:
I. Ag = 44,88 %	45,35 %
II. Ag = 44,51 „	
N = 6,19 „	5,90 „.

Baryumsalz der 4-Phenylcinnolinsäure.

$C_{12}H_6O_4N_2 . Ba = 379,55.$

Eine heisse Lösung von 1 g Säure in 250 ccm Wasser wurde mit Baryumchloridlösung versetzt. Allmählich fand eine kristallinische Ausscheidung statt, die nach 12 Stunden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Ausbeute 0,9 g.

Feine, glänzende Kristallblättchen, die sich bei sehr starkem Erhitzen allmählich zersetzten.

Bei einstündigem Erhitzen auf 180° trat weder Gewichtsverminderung noch Veränderung ein.

I. 0,1159 g hinterliessen beim Glühen 0,0607 g $BaCO_3$.

II. 0,1111 g[1] hinterliessen beim Glühen 0,0580 g $BaCO_3$.

0,2179 g gaben nach Dumas 14,1 ccm Stickstoff bei 22° und 757 mm Druck.

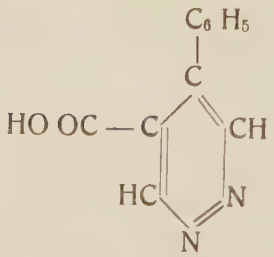
---

1) Die analysierten Proben entstammen verschiedenen Darstellungen.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12} H_6 O_4 N_2$. Ba:
I. Ba = 36,46 %	36,21 %
II. Ba = 36,34 „	
N = 7,46 „	7,40 „.

4-Phenylpyridazin-5-karbonsäure.

$C_{11} H_8 O_2 N_2 = 200,14.$



4-Phenylcinnolinsäure wurde vier Stunden lang auf 125 ° erhitzt und der Rückstand zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Schwachbräunliche Kriställchen, die bei 220—221 ° unter Zersetzung schmelzen. In Wasser auch in der Hitze schwer, leichter in Alkohol, nicht in Äther und Benzol löslich. Die Monokarbonsäure löst sich in verdünnten Mineralsäuren schon in der Kälte; der basische Charakter ist hier naturgemäss nicht so stark zurückgedrängt wie bei der 4-Phenylcinnolinsäure. Die salzsaure Lösung gibt mit Platinchloridchlorwasserstofflösung ein allmählich ausfallendes kristallinisches Doppelsalz. Die wässerige Lösung der Säure gibt mit Silbernitrat keine sofortige Fällung.

Dass die 4-Phenylcinnolinsäure beim Erhitzen zuerst das dem Stickstoff benachbarte Karboxyl ver-

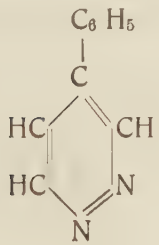
liert, ist nicht bewiesen worden, entspricht aber einer allgemeinen Regel und darf daher auch hier wohl angenommen werden. So geht zum Beispiel die Chinolinsäure beim Erwärmen auf 190—210° in Nikotinsäure (Pyridin-3-karbonsäure) über.[1]

0,1845 g ergaben nach Dumas 22,8 ccm Stickstoff bei 24° und 752 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11} H_8 O_2 N_2$:
N = 14,05%	14,03%.

4-Phenylpyridazin.

$C_{10} H_8 N_2 = 156,14.$



Erhitzt man die 4-Phenylcinnolinsäure oder die 4-Phenylpyridazin-5-karbonsäure für sich oder gemischt mit Baryumkarbonat, so destilliert das sogleich erstarrende 4-Phenylpyridazin über. Durch Umkristallisieren aus Ligroin erhält man farblose Kriställchen vom Schmelzpunkt 86—86,5°, welche — ebenso wie die oben genannten Säuren und deren Salze — beim Erhitzen zimmtaldehydähnlichen Geruch zeigen. In Alkohol, Äther und Benzol leicht, schwerer in Ligroin, leicht in verdünnten Säuren löslich.

1) s. z. B. Camps, Archiv der Pharmazie, 240, 353 (1902).

0,1264 g ergaben nach Dumas 20,0 ccm Stickstoff bei 24° und 760 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10} H_8 N_2$:
N = 18,19%	17,98%.

4-Phenylpyridazinplatinchlorid.

$(C_{10} H_8 N_2 . HCl)_2 Pt Cl_4 . H_2O = 739,8.$

Die verdünntsalzsaure Lösung der Base gab mit Platinchloridchlorwasserstoff einen gelblich-fleischfarbenen, kristallinischen Niederschlag. In Wasser und Alkohol schwer löslich; bei 295—300° unter Zersetzung schmelzend.

I. 0,1873 g hinterliessen beim Glühen 0,0497 g Platin.

II. 0,0525 g verloren bei einstündigem Erhitzen auf 120° (wobei keine Zersetzung stattfand) 0,0014 g an Gewicht und hinterliessen beim Glühen 0,0137 g Platin.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{10} H_8 N_2 . HCl)_2 Pt Cl_4 . H_2O$:
I. Pt = 26,54%	26,33%
II. Pt = 26,09%	
H_2O = 2,67%	2,44%.

4-p-Tolylcinnolin.

$C_8 H_5 N_2 . C_7 H_7 = 220,17.$

o-Aminophenyl-p-tolyläthylen wurde in 10prozentiger Salzsäure gelöst und der entstandene Brei des salzsauren Salzes diazotiert. Es schied sich sofort das

salzsaure Salz des 4-Tolylcinnolins in kleinen gelblichen Kriställchen aus, welche abgesaugt und mit Ammoniak zersetzt wurden. Die Base wurde ausgeäthert und der Äther verdunstet. Der kristallinische Rückstand wurde aus warmem Ligroin umkristallisiert.

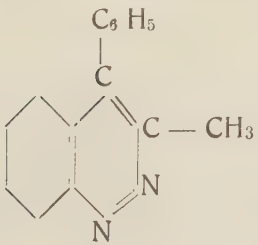
Gelbe Kriställchen vom Schmelzpunkt 58—59°. In Alkohol, Äther und Benzol leicht, in Ligroin ziemlich schwer löslich. Die Base löst sich in verdünnten Säuren mit hellgelber Farbe. Hydrochlorid und Nitrat sind schwer, das Sulfat ist etwas leichter löslich. In alkoholischer Lösung entsteht ein gut kristallisierendes Argentonitrat von gelber Farbe.

0, 1296 g lieferten nach Dumas 14,3 ccm Stickstoff bei 21° uud 763 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2$:
N = 12,86%	12,75%.

3-Methyl-4-Phenylcinnolin.

$C_{15}H_{12}N_2 = 220,17.$



1 g annähernd reines o-Aminodiphenylpropylen wurde in salzsaurer Lösung unter Eiskühlung diazotiert. Die entstandene gelbe Lösung, welche mit β-naphtoldisulfosaurem Natrium in alkalischer Lösung keinen Farb-

stoff bildete, wurde nach Abfiltrieren der geringen Trübung mit Ammoniak übersättigt. Die sogleich in festem Zustande ausfallende Base wurde abfiltriert (Ausbeute = 0,97 g) und aus heissem Ligroin umkristallisiert.

Hellgelbbraune, glänzende Kristalle vom Schmelzpunkt 135—136°. In Alkohol, Äther und Benzol ziemlich leicht, in Ligroin schwer löslich. Die Base löst sich in verdünnten Säuren mit gelbbrauner Farbe; die Salze sind leichter löslich als die des 4-Phenylcinnolins. In alkoholischer — nicht in salpetersaurer — Lösung gibt das 3-Methyl-4-Phenylcinnolin ein gut kristallisierendes, gelbes Silbernitratdoppelsalz.

0,2464 g gaben nach Dumas 27,5 ccm Stickstoff bei 23° und 763 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2$:
N = 12,92%	12,76%.

3-Methyl-4-Phenylcinnolinplatinchlorid.

$(C_{15}H_{12}N_2 . HCl)_2 PtCl_4 = 849,8.$

Aus der salzsauren Lösung der Base schieden sich auf Zusatz von Platinchloridchlorwasserstofflösung feine, gelbbraune, glänzende Kristallblättchen aus, die abfiltriert, gewaschen und getrocknet wurden. In Wasser und Alkohol sehr schwer löslich.

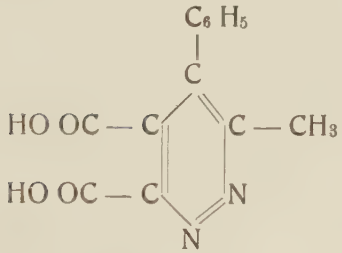
Beim Erhitzen tritt Rotbraunfärbung und über 180° Zersetzung ein, doch bleibt dabei die rotbraune Farbe zunächst bestehen.

0,1080 g hinterliessen beim Glühen 0,0245 g Platin.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{15}H_{12}N_2 . HCl)_2 PtCl_4$:
Pt = 22,69%	22,92%.

3-Methyl-4-Phenylcinnolinsäure.

$C_{13}H_{10}O_4N_2 . H_2O = 276,17.$



3-Methyl-4-Phenylcinnolin wurde mit wässeriger Kaliumpermanganatlösung solange im Wasserbade erhitzt, bis keine Einwirkung mehr stattfand. Nachdem der Permanganatüberschuss mit Alkohol entfernt war, wurde die abfiltrierte wässerige Flüssigkeit auf ein kleines Volum eingedampft und mit Salpetersäure angesäuert. Die entstandene Fällung wurde gut mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Da entsprechend der geringen in Arbeit genommenen Substanzmenge die Ausbeute an Säure nur gering war und das Umkristallisieren Schwierigkeiten machte, wurde von einem solchen abgesehen.

Fast farbloses, feinkristallinisches Pulver, in Wasser auch in der Siedehitze schwer, etwas leichter in Alkohol löslich. In verdünnten Säuren schwer, leicht in rauchender Salzsäure löslich; beim Verdünnen dieser Lösung

scheidet sich die Säure sehr langsam in farblosen Kriställchen aus. Die Säure schmilzt unter Zersetzung bei 228 – 229 °.

0,0686 g lieferten bei der Verbrennung 0,1417 g CO_2 und 0,0283 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{10}O_4N_2 . H_2O$:
C = 56,34 %	56,49 %
H = 4,61 „	4,38 „

0,0886 g erforderten zur Neutralisation unter Benutzung von Phenolphtalein als Indikator 6,25 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge.

Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{10}O_4N_2 . H_2O$:
Molekulargewicht = 283.4.	276,2.

Diazotierung von o-Aminodiphenylmethylkarbinol.

Zu einer Lösung des Karbinols in 10 prozentiger Salzsäure wurde unter Eiskühlung soviel Natriumnitritlösung gegeben, bis Jodkaliumstärkepapier dauernd gebläut wurde. Beim Diazotieren trat Gelbfärbung und Ausscheidung einer festen braunen, weder in Säure noch in Lauge löslichen Substanz in geringer Menge statt; die abfiltrierte Lösung trübte sich wieder. Mit β-naphtoldisulfosauren Natrium (R-Salz) gab sie einen roten Farbstoff.

Ein Teil der Diazolösung wurde zum Sieden erhitzt, wobei Stickstoffentwickelung und Abscheidung eines

roten Öles erfolgte, welches unter Hinterlassung eines ebenso gefärbten Rückstandes sich in Natronlauge löste und aus dieser Lösung durch Säure farblos gefällt wurde.

Der Rest der diazotierten Lösung wurde mit Alkalilauge übersättigt, wobei starke Trübung von zunächst heller, bald rotbraun werdender Farbe eintrat. Die Ausscheidung wurde mit Äther aufgenommen und durch Ausschütteln in salzsaure Lösung übergeführt. Mit Platinchloridchlorwasserstoff entstand in einer Probe derselben ein Niederschlag. Die salzsaure Lösung gab, mit Ammoniak übersättigt, eine bald rot werdende und dann völlig verharzende und säureunlöslich werdende Ausscheidung.

Hieraus geht hervor, dass beim Diazotieren von o-Aminodiphenylmethylkarbinol die Reaktion in ganz anderer Weise verläuft wie beim Diazotieren des entsprechenden Äthylens. Die Diazolösung kuppelt zu Farbstoff und verkocht zu Phenol; sie ist sehr zersetzlich; mit Alkali fällt eine alsbald verharzende Base aus.

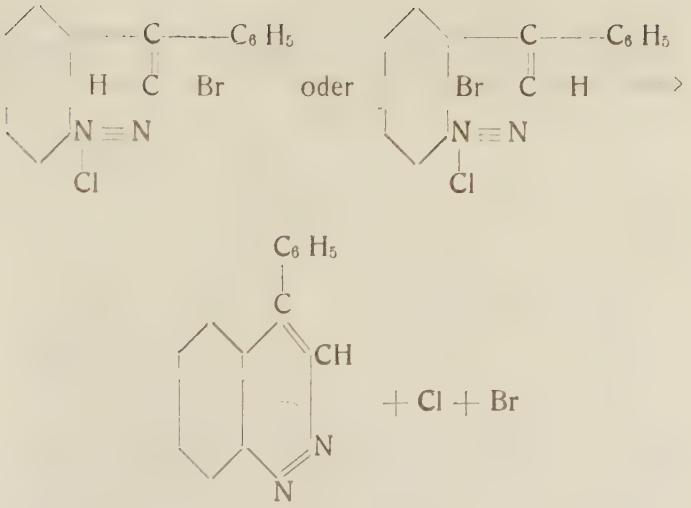
Diazotierung von o-Aminodiphenylmonobromäthylen.

2 g o-Aminodiphenylmonobromäthylen wurden gelöst in 10 prozentiger Salzsäure, diazotiert. Die Lösung färbte sich hierbei gelb und kuppelte mit R-Salz zu einem karmoisinroten Farbstoff. Beim Erhitzen zum Sieden schied sich unter Stickstoffentwicklung ein braunes dickes Öl von Phenolgeruch aus, welches aber mit Natronlauge nur zum geringen Teile löslich war und eine schwarze Masse hinterliess. Die Menge des in Lösung gegangenen Phenols war zu gering, als

dass dasselbe hätte charakterisiert werden können. Im Filtrate der verkochten Lösung rief Ammoniak einen grünlichen Niederschlag hervor, der nach einiger Zeit fest wurde und sich nach dem Umkristallisieren aus Ligroin als 4-Phenylcinnolin erwies, welches noch durch geringe Verunreinigungen grünlich gefärbt war. Es schmolz bei 63—65°, seine Mischprobe mit reinem 4-Phenylcinnolin bei 65—66°. Aus 2 g o-Aminodiphenylmonobromäthylen wurden etwa 0,33 g rohes 4-Phenylcinnolin gewonnen. Beim Übersättigen mit Natronlauge gab die Diazolösung einen festen braunen Niederschlag, der keine einheitliche, sondern wenigstens teilweise verharzte Substanz darzustellen schien.

Die Diazotierung des o-Aminodiphenylmonobromäthylens wurde mehrmals wiederholt, mit im wesentlichen gleichen Erfolge, wenn in salzsaurer Lösung gearbeitet wurde, während bei einer Diazotierung in schwefelsaurer Lösung die Bildung von Phenylcinnolin unterblieb. Das beim Verkochen der schwefelsauren Diazolösung ausgeschiedene Produkt war ebenso wie das entsprechende Produkt aus salzsaurer Lösung in Alkali grösstenteils unlöslich.

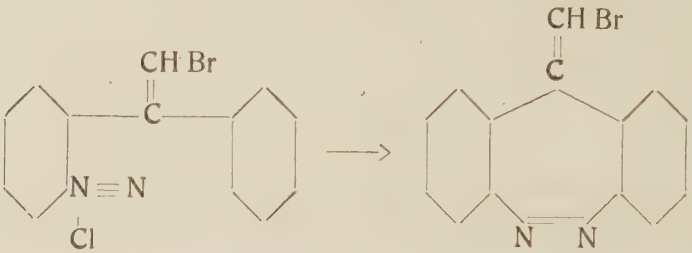
Es konnte also ein Konstitutionsbeweis für das o-Aminodiphenylmonobromäthylen durch Ersatz der Amino- durch die Hydroxylgruppe nicht erbracht werden; auch der eingetretene Ringschluss zu 4-Phenylcinnolin lässt keine Schlussfolgerung auf die räumliche Lagerung des Bromatoms zu, da dasselbe dabei aus dem Molekül entfernt wurde. Die Neigung zur Ringschlussbildung ist offenbar sehr gross; das freiwerdende Halogen



bewirkt vermutlich eine Verharzung eines Teiles der Substanz, bei welcher noch kein Ringschluss erfolgt ist.

Infolge des Verlaufes dieser Reaktion kann auch die Bildung von 3-Methyl-4-Phenylcinnolin aus o-Aminodiphenylpropylen nicht als durchaus sicherer Beweis dafür angesehen werden, dass dasselbe die Methylgruppe in trans-Stellung zur Aminogruppe besitzt, da — wie sich bei dem Monobromäthylen zeigt — selbst erhebliche Hindernisse bei dem Ringschluss überwunden werden können. Immerhin geben sich diese Hindernisse in der schlechten Ausbeute (22 % der theoretischen Ausbeute) zu erkennen, während die leichte und quantitative Bildung des 3-Methyl-4-Phenylcinnolins die trans-Stellung der Methylgruppe als die wahrscheinlichere erkennen lässt. Wohl ist aber der Ringschluss bei der Diazotierung von o-Aminodiphenylmonobromäthylen ein Beweis dafür, dass das Produkt auch der Diazo-

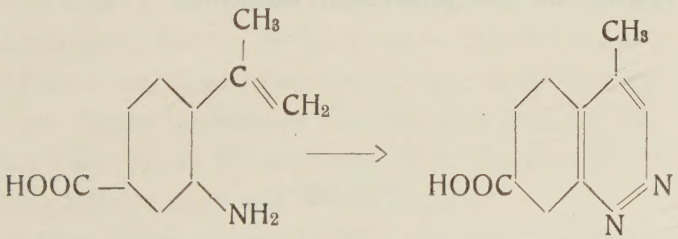
tierung von o-Aminodiphenyläthylen wirklich ein Cinnolinderivat ist. Wäre der Ringschluss in folgender Weise erfolgt,



so hätte dabei das Halogenatom nicht verloren gehen können. Gegen einen solchen Ringschluss spricht endlich auch die Tatsache, dass ein Cinnolinderivat wohl aus dem o-Aminodiphenyläthylen, nicht aber aus dem entsprechenden o-Aminodiphenylmethylkarbinol hervorging; dies ist nicht anders zu deuten, als dass die Äthylengruppe in Reaktion tritt.

Nachtrag.

Als nach Abschluss der vorliegenden Arbeit die Ergebnisse dieses letzten Abschnittes veröffentlicht waren,[1] machte Oscar Widman in einer Bemerkung „Zur Geschichte der Cinnolinverbindungen“ [2] darauf aufmerksam, dass er schon im Jahre 1884 eine analoge Synthese ausgeführt und beschrieben habe.[3] Er fand damals, dass beim Diazotieren von Amidopropenylbenzoesäure schon in der Kälte eine Säure entsteht, die er als Methylcinnolinkarbonsäure anspricht.



Widman hat aber diese Reaktion nicht weiter verfolgt und er bringt für die Richtigkeit seiner Schlussfolgerung, die nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit nicht zu bezweifeln ist, ausser einer Analyse

1) R. Stoermer und H. Fincke, Eine neue Synthese von Cinnolinderivaten, Ber. 42, 3115 (1909).

2) Ber. 42, 4216 (1909).

3) O. Widman, Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidooxypropyl- und die Amidopropenylbenzoesäure, Ber. 17, 722 (1884).

keine Beweise. Die Beobachtung Widmans ist nicht allgemein in die Literatur übergegangen, ja es finden sich in einer der späteren Arbeiten über Cinnolinderivate und in dem sonst sehr zuverlässigen Lehrbuch von Anschütz-Schröter die ausdrückliche Bemerkung, dass alle bisher bekannten Cinnolinderivate von der Richterschen 4-Oxycinnolin-3-karbonsäure ausgehend gewonnen seien. Da auch der Titel der Widmanschen Arbeit einen Zusammenhang mit den Cinnolinverbindungen nicht erkennen liess, ist dieselbe auch von mir übersehen worden.

Der Beweis, dass die gebildeten Produkte wirklich Cinnolinderivate sind und dass die Synthese weiterer Anwendung fähig ist, ist erst in der vorliegenden Arbeit erbracht worden. Die Widmansche Beobachtung bestätigt die hier gefundenen Tatsachen.

Vorstehende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. R. Stoermer im chemischen Institute der Universität Rostock ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Direktor des Institutes, Herrn Professor Dr. Michaelis und insbesondere Herrn Professor Dr. R. Stoermer für das mir stets bewiesene Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Während meines Studiums nahm ich an Vorlesungen und Übungen teil in Münster bei den Herren Professoren und Doktoren Bitter, Bömer, Ehrenberg, Heydweiller, Kassner, König, Lehmann, Lotz, Rosemann, Salkowski, Schwering, Spicker und Zopf, in Rostock bei den Herren Professoren und Doktoren Bennecke, Heydweiller, Kunckell, Michaelis, Riemer, Stoermer und Watzinger.

Allen diesen meinen Lehrern gebührt mein Dank; ganz besonderen Dank aber glaube ich für die vielfache Förderung meiner Studien meinem hochverehrten Lehrer Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. J. König zu Münster zu schulden.

Lebenslauf.

Ich, Heinrich Fincke, wurde am 30. Juni 1879 zu Neuss als Sohn des Eisenbahnsekretärs Wilhelm Fincke und dessen Frau Bernhardine, geb. Coenen, geboren. Nachdem ich auf dem Paulinischen Gymnasium zu Münster das Befähigungszeugnis für den einjährig-freiwilligen Dienst erworben, widmete ich mich dem Apothekerberufe. Ostern 1901 begann ich das akademische Studium an der Universität Münster, erhielt am 12. November 1902 die Approbation als Apotheker, setzte das Studium fort, genügte gleichzeitig der militärischen Dienstpflicht und war dann als Assistent an der agrikulturchemischen Versuchsstation zu Münster tätig. In den Jahren 1905 und 1906 nahm ich als Oberapotheker am südwestafrikanischen Feldzuge teil. Herbst 1906 wurde ich wieder Assistent an der Versuchsstation zu Münster und erhielt am 14. Dezember 1907 den Ausweis als geprüfter Nahrungsmittelchemiker.

Ich wandte mich darauf nach Rostock, legte dort das Chemiker-Verbandsexamen ab, bearbeitete die vorliegende Dissertation und bestand am 14. Dezember 1909 die Doktorprüfung.